ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

113. BAND, 3./4. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 8. November 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Eugen Spitalsky und *N. Petin*, Über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze 161

K. F. Bonhoeffer, Das Verhalten von aktivem Wasserstoff. (Mit 1 Figur im Text) 199

Hermann Mayer, Absorptionsspektrum und spezifische Wärme des Chlordioxyds . 220

Franz Jirsa und *Karl Loris*, Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation. I. Anodenverhältnisse an *Mg*-, *Cd*-, *Zn*-, *Hg*-Elektroden in alkalischen Laugen. (Mit 3 Figuren im Text) 235

Franz Jirsa, Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation. II. Die Anodenverhältnisse des Palladiums in alkalischen Laugen. (Mit 8 Figuren im Text) 241

R. Fricke, Über alternde Metallhydroxyde und über das System Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge. Zum Teil nach Versuchen von O. Windhausen. (Mit 3 Figuren im Text) 248

Carl Wagner, Der Mechanismus der Oxydation des Jodions durch Ferricyanion und Ferriion 261

Chr. Winther, Die Oxydation des Jodwasserstoffs. II. (Antwort an Herrn J. Plotnikow) 275

J. A. V. Butler, Löslichkeit, Lösungswärme und Gitterenergie von Salzen 279

Joan J. Pidcinteanu, Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von den Molekularkräften. (Mit 1 Figur im Text) 290

R. Zsigmondy und *E. Joël*, Goldschutz und Fällung durch Eiweisskörper. (Mit 4 Figuren im Text) 299

E. Wilke und *H. Kuhn*, Über die Oxydation des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat. (Mit 2 Figuren im Text) 313

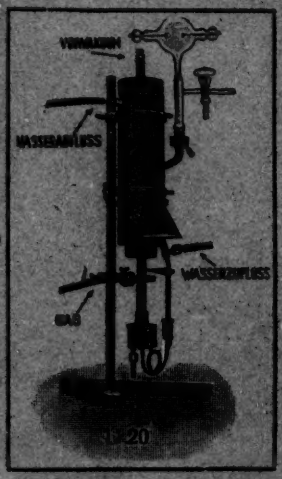
P. Fischer, Über die Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen 326

F. Tödt, Die elektrolytische Abscheidung unedler Radioelemente 329

Druckfehler-Berichtigung 336

Pfeiffer's

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe



Liste No. 58 verlangen.

Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1000000 mm Hg,
Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze.

Von

Eugen Spitalsky und N. Petin.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)

(Eingegangen am 30. 7. 24.)

1. Der Gegenstand der Untersuchung.

In den Arbeiten über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze wurde seinerzeit von Spitalsky[1]) experimentell nachgewiesen, dass hier ein Fall einer echten homogenen Katalyse vorliegt. Andererseits hat sich bei dieser idealen homogenen Katalyse ein äusserst komplizierter kinetischer Verlauf erwiesen.

Es wurde nun eine systematische Untersuchung der katalytischen Zersetzung eines und desselben Substrates — des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Stoffe unternommen und zwar nicht in der Weise, wie es bis jetzt meistens geschah, indem man von einer chemischen Reaktion ein Stück herausgriff, wo bei gewissen Bedingungen die Reaktion am einfachsten und plausibelsten verläuft (nach einer bestimmten Ordnung), sondern im ganzen Intervall unter dem Einfluss verschiedener Faktoren und hauptsächlich der H'- bzw. OH'-Ionenkonzentration.

Auf diese Weise soll sich das experimentelle Material verschaffen lassen, welches es eventuell erlauben würde, den Zusammenhang zwischen dem Einfluss verschiedener Faktoren auf die Bildungs- und Zersetzungsbedingungen der katalytischen Zwischenprodukte einerseits

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 184 (1907); **56**, 72 (1907); **69**, 179 (1910); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1085 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3187 (1911).

und auf den kinetischen Verlauf der katalytischen Reaktion bei verschiedenen Katalysatoren andererseits festzustellen.

Die vorliegende Arbeit ist nun ein Glied in der obenerwähnten vergleichenden Untersuchung und bezieht sich auf den speziellen Fall der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze.

Es sind inzwischen einige Arbeiten erschienen[1]), welche zum Teil denselben Gegenstand betreffen, die Publikation unserer Resultate aber nicht überflüssig machen und zwar erstens aus dem schon oben erwähnten Grunde, dass diese Arbeiten nur ein Stück der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze behandeln, und zweitens weil z. B. Bertalan in seiner Arbeit zu den Schlüssen kommt, welche mit unserer Untersuchung nicht übereinstimmen.

Die bekanntlich zu den mannigfachsten katalytischen Reaktionen befähigten Eisensalze sind schon mehrmals als Katalysatoren bei den Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds mit verschiedenen Stoffen untersucht worden. Es genügt hier auf die Arbeit von Brode[2]) hinzuweisen, in welcher er bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium zeigte, dass die Eisensalze diese Reaktion beschleunigen.

Aber auch inbezug auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff ist die beschleunigende Wirkung der Eisensalze, die ja bekanntlich bei der technischen Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds eine so grosse und dabei schädliche Rolle spielt, seit Thenard[3]) mehrfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen.

So wurde von Bredig und Müller von Berneck[4]) in ihrer bekannten Arbeit über die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisenverbindungen unter anderem untersucht und gezeigt, dass dieselbe durch die Säuren gehemmt wird. Andererseits und hauptsächlich inbezug auf die induktive Oxydation der Eisenoxydulsalze durch Wasserstoffsuperoxyd und auch in Gegenwart von Jodionen ist das Verhalten der Eisensalze von Manchot und Wilhelms[5]) ausführlich untersucht worden.

[1]) Jos. v. Bertalan, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 328 (1920); Van L. Bohnson, Journ. Phys. Chem. **25**, 19 (1920); s. auch J. Duclaux, Bull. Soc. Chim. de France (4) **31**, 961 (1922); Journ. de Chem. phys. **20**, 18 (1923); G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 702 (1916); J. Clerens, Bull. Soc. Chim. de France (4) **33**, 280 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

[3]) „Traité de chimie élémentaire theorique et pratique." Bruxelles, 1829. Tom. 1, p. 205.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899).

[5]) Berl. Ber. **34**, 2479 (1901).

Es sind aber in diesen Arbeiten ebenso wie in den ihnen folgenden Arbeiten von Loevenhart und Kastle[1]), von Duclaux[2]), von Fischer und Brieger[3]) und von Mummery[4]) die grundlegenden Fragen der Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ungelöst geblieben und zwar schon die Frage, ob die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze eine homogene oder eine heterogene Katalyse ist[5]).

Noch weniger bestimmt bleibt die Frage über das vermeintliche Zwischenprodukt der Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Während nun Manchot und Wilhelms[6]) aus ihrer Arbeit glauben schliessen zu können, dass das Eisenpentoxyd eben als Zwischenprodukt bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds funktioniert, kommt Bertalan[7]) zu dem Schluss, dass die Katalyse der Wasserstoffsuperoxydzersetzung eigentlich durch intermittierenden Übergang des Eisenoxyduls in Eisenoxyd und umgekehrt verläuft; und in allerletzter Zeit kommen Bohnson und Robertson[8]) aus ihren Messungen der Absorbtionsspektra zu der Annahme der Ionen FeO_4'', und Goard und Rideal[9]) aus ihren potentiometrischen Untersuchungen zu der Annahme verschiedener Zwischenprodukte in neutraler und saurer Lösung und zwar von Fe_2O_5 in neutraler und H_2FeO_4 in saurer.

2. Über die Methodik.

Es kamen bei uns nur die einfachen Eisensalze zur Untersuchung, weil die komplexen Salze der Cyanwasserstoffsäure nach den Arbeiten von Kistiakowsky[10]) und Haber[11]) ein komplizierteres Verhalten wegen der Lichtempfindlichkeit erweisen. Von einfachen Salzen ist haupt-

[1]) Amer. Chem. Journ. **29**, 397 (1903).

[2]) Compt. rend. **145**, 802 (1907); **146**, 120 (1908); Bull. Soc. Chim. de France (4) **31**, 961 (1922); Journ. de Chim. physique **20**, 18 (1923).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 582 (1912); **80**, 412 (1912).

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 889 (1913).

[5]) S. auch W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 32 (1895); G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 702 (1916); J. Clerens, Bull. Soc. Chim. de France (4) **33**, 280 (1923).

[6]) Loc. cit. (S. 162). S. auch W. Manchot, Lieb. Ann. **325**, 120 (1902).

[7]) Loc. cit. (S. 162).

[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2493 (1923).

[9]) Proc. Roy. Soc. London, Serie A. **105**, 148.

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 431 (1900).

[11]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 846 (1905). Siehe auch A. S. Loevenhart und J. H. Kastle, loc. cit. (S. 163); M. Prud'homm, Bull. Soc. Chim. Paris (13), **29**, 1010 (1903); J. Amann, Zeitschr. f. physik. Chemie und Ind. d. Kolloide **8**, 11 (1910).

sächlich Eisensulfat untersucht worden. Es wurde natürlich das grösste Gewicht auf die peinlichste Reinheit aller Präparate und auf die sorgfältigste Ausführung der zuverlässigsten analytischen Methoden gelegt.

Was nun die Untersuchung des kinetischen Verlaufes der Reaktion anbelangt, so wurde derselbe durch genaue Messungen der entwickelten Sauerstoffvolume verfolgt. Dies geschah in dem schon früher allgemein beschriebenen Apparat von Walton-Spitalsky[1]), wobei auch in diesem Falle alle Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung irgend welcher Unstimmigkeiten zwischen dem tatsächlichen kinetischen Verlauf der katalytischen Reaktion und der Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases vorgenommen wurden und andererseits durch spezielle vergleichende Versuche, in welchen die Wasserstoffsuperoxydmenge in dem Reaktionsgemisch durch $KMnO_4$ sehr genau bestimmt wurde, jede Möglichkeit irgend welcher Einwände gegen die obenerwährte gasometrische Methode weggeschaffen worden war[2]).

Dort, wo die katalytische Reaktion, wie z. B. in stark sauren Lösungen sehr langsam verläuft, so dass ihre gasometrische Verfolgung nicht mehr bequem und dabei umständlich wird, wurde die Geschwindigkeit durch die Titration des Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumpermanganat bestimmt. Da die genaue Entnahme einer quantitativen Probe von einer Flüssigkeit, die fortwährend Gas entwickelt, gewisse Schwierigkeiten macht, so wurde dies auf die Weise gemacht, wie es schon früher von Spitalsky[3]) beschrieben worden war.

In allen Fällen wurde der mögliche Einfluss der Glaswände auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Anwendung von Kölbchen aus bestem Jenaerglas oder dabei noch durch Überziehung der Glaswände mit einer Schicht von sehr reinem Paraffin beseitigt.

Es seien hier die abgekürzten Bezeichnungen angeführt, die weiter unten gebraucht werden.

C_{Fe} oder C_{FeSO_4} = Konzentration des Katalysators in Grammatomen Eisen im Liter der Reaktionslösung.

$C_{H_2SO_4}$ = Konzentration der Schwefelsäure in Äquivalenten pro Liter.

$C_{H_2SO_4}$ korrigiert = Konzentration der Schwefelsäure nach Abzug der für die Oxydation der Ferroionen verbrauchten Menge.

---

[1]) G. Bredig und Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185; E. Spitalsky, loc. cit. (S. 162).

[2]) Vgl. E. Riesenfeld, Ber. **41**, 2826 und E. Spitalsky, Ber. **43**, 3187 (1911).

[3]) Loc. cit. (S. 161).

$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsuperoxyd in Grammäquivalenten im Liter.

$C_{H_2O_2}$ korrigiert = Dieselbe unter Abzug der für die Oxydation der Ferroionen verbrauchten Menge.

$\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}}$ = Verhältnis der zu dem Reaktionsgemisch hinzugesetzten Alkalimenge in Äquivalenten zu der Konzentration des Eisens.

t = Zeit in Minuten.

$K = 0{\cdot}4343\,K_1 \cdot 10^4$ = Die nach der Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Mittelwert K = Die Mittelwerte der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten. Die in den Tabellen angegebenen Mittelwerte entsprechen den Mittelwerten von allen tatsächlich beobachteten einzelnen Werten, welche in den Tabellen wegen des Platzmangels nur teilweise angeführt sind.

3. Die Frage nach der Koexistenz der Ferroionen und des Wasserstoffsuperoxyds.

Wegen der grösseren Reinheit der Eisenoxydulsalze im Vergleich zu Eisenoxydsalzen fanden wir es für bequemer, vom reinen Ferrosulfat auszugehen. Es entstand aber dabei die Frage nach dem chemischen Verhalten des zweiwertigen Eisens gegen Wasserstoffsuperoxyd und nach dem kinetischen Verlauf seiner Oxydation zu dreiwertigem Eisen, da dieser Oxydationsvorgang eventuell kinetische Komplikationen mit sich bringen könnte. Diese Frage hatte auch selbständiges Interesse, da von Manchot und Wilhelms in ihrer obenerwähnten Untersuchung[1]) nachgewiesen war, dass die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd mit einer induktiven Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verbunden ist und nicht bis zum Ende verläuft, indem, wie Manchot behauptet, das zweiwertige Eisen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung existenzfähig ist. Es ist dann auch von Kistiakowsky[2]) gezeigt worden, dass unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die komplexen Eisensalze der Cyanwasserstoffsäure an und für sich und unter dem Einfluss von Licht zu Eisenoxydul zum Teil reduziert werden.

[1]) Loc. cit., S. 162; siehe auch M. Prud'homme, loc. cit., S. 163; Joach. Sperber, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharm. **51**, 166.

[2]) Loc. cit. (S. 163).

Andererseits ist von Spitalsky bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure ein Fall eines echt kinetisch-dynamischen Gleichgewichtes zwischen dem sechs- und dreiwertigen Chrom experimentell nachgewiesen worden. So war es nicht ausgeschlossen, dass wir auch in unserem Falle mit einem Gleichgewichtszustand zwischen dem zwei- und dreiwertigen Eisen während der Katalyse zu tun haben.

Es war die Tatsache der Unvollständigkeit der Oxydation des zweiwertigen Eisens durch Wasserstoffsuperoxyd, auf welcher dann später Bertalan die Behauptung über den Verlauf der Katalyse durch den intermediären Übergang des Eisenoxyduls zu dem Oxyd und umgekehrt baut, von Manchot und Wilhelms seinerzeit dadurch festgestellt worden, dass sie zu einer Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz enthaltenden sich zersetzenden Lösung die Lösung von rotem Blutlaugensalz zusetzten und die Bildung eines blauen Niederschlages beobachteten. Diese Versuche von Manchot und Wilhelms wurden nun von uns wiederholt, und die Bildung eines blauen Niederschlages auch tatsächlich beobachtet. Die entsprechend variierte Untersuchung führte uns aber schliesslich zu dem Resultat, dass die Beobachtung von Manchot und Wilhelms doch auf einem Missverständnis beruht und dass von der Koexistenz des zweiwertigen Eisens und des Wasserstoffsuperoxyds in der Lösung während längerer Zeit nicht die Rede sein kann.

Dieses Missverständnis besteht nämlich darin, dass die Anwendung des Blutlaugensalzes zum Nachweis des Eisenoxyduls in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nicht zulässig ist, indem, wie schon von Kistiakowsky[1]) gezeigt worden war, das rote Blutlaugensalz durch das Wasserstoffsuperoxyd zu dem Eisenoxydulsalz reduziert wird, so dass Manchot und Wilhelms, indem sie glaubten, die Bildung des Niederschlages von Turnbuls Blau zu beobachten, in der Tat die ebenso unlösliche Verbindung zwischen dem Eisenoxyd und dem reduzierten Blutlaugensalz — Berliner Blau vor sich hatten. Auf die Möglichkeit der teilweisen Reduktion des Blutlaugensalzes durch Wasserstoffsuperoxyd weist übrigens Manchot selbst in einer andern Arbeit hin[2]).

Wir haben uns überzeugen können, dass man denselben Effekt erreicht, wenn man zu einer Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Blutlaugenlösung nicht Eisenoxydul, sondern Eisenoxydsalz zusetzt, so dass die Reaktion von Blutlaugensalz jedenfalls als kein Beweis dafür gelten

[1]) Loc. cit., S. 163.

[2]) W. Manchot, Lieb. Ann. **325**, 120 (1902).

kann, dass das zweiwertige Eisenion in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd existenzfähig ist.

Wir haben uns nun weiter auch auf andere Weise überzeugt, dass das Wasserstoffsuperoxyd das zweiwertige Eisen vollständig zu dem dreiwertigen Eisen oxydiert. Sollte nun in der Tat dieses kinetisch-dynamische Gleichgewicht zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen existieren, dann wird man nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds das Eisen in beiden Oxydationsformen zurückbleibend finden, wie es z. B. der Fall bei dem von Spitalsky untersuchten Chromgleichgewicht gewesen ist. Da nun die Empfindlichkeit der Reaktion von Kaliumpermanganat auf Eisenoxyd nach Schönbein[1]) ebenso gross, wie die des Blutlaugensalzes ist, so wird man durch Kaliumpermanganat das übrig gebliebene Eisenoxydul immer nachweisen können.

Die von uns zu diesem Zweck speziell angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass das zweiwertige Eisen durch das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung jedenfalls vollständig oxydiert wird, und dass von einem Gleichgewichtszustand zwischen dem zwei- und dreiwertigen Eisen nach Ablauf der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ebenso wie wahrscheinlich auch während dieser katalytischen Zersetzung nicht die Rede sein kann. Es erscheint dadurch Bertalans Annahme über die vermittelnde Rolle des intermettierenden Ferro-Ferri-Überganges bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds sehr unwahrscheinlich.

4. Einteilung der kinetischen Untersuchung.

Es scheint uns angemessen zu sein, die Beschreibung in vier Gebiete zu teilen und zwar:

1. von sehr stark sauren bis schwachsauren Lösungen, wo noch keine Bildung irgendwelcher Niederschläge wegen der Hydrolyse der Eisensalze da ist, und die Reaktion jedenfalls als homogen verlaufend aussieht,

2. von schwachsauren bis schwachalkalischen Lösungen, wo es zur Bildung gelber Niederschläge von basischen Eisensalzen kommt,

3. von schwach alkalischen bis stark alkalischen Lösungen, wo ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd gebildet wird, und

4. in sehr stark alkalischen Lösungen, wo die Reaktion wieder augensichtlich homogen verläuft.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 67 (1860).

5. Die Katalyse in stark sauren Lösungen.

Der kinetische Verlauf der Oxydation der Ferro- zu Ferriionen.

Was nun das erste Gebiet anbelangt, so ist es schon früher am meisten untersucht worden und bildet auch den Gegenstand der inzwischen erschienenen Arbeiten von Bertalan, Duclaux und von Bohnson[1]).

Wir werden hier deshalb unsere Resultate, sofern sie nicht im Widerspruch mit den erwähnten Arbeiten stehen, nur ganz kurz rekapitulieren und nur diejenigen Fragen hervorheben, welche von den genannten Autoren nicht speziell behandelt worden und vom Standpunkte unserer Untersuchung besondere Bedeutung haben.

Im Zusammenhang mit der schon oben von uns bewiesenen vollständigen Oxydation des zweiwertigen Eisens durch H_2O_2 entstand die Frage, wie diese Oxydation des Eisenoxyduls durch Wasserstoffsuperoxyd kinetisch verläuft und ob sie sich nicht auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds überlagert und dieselbe dadurch verwickelt.

Je nachdem ob die vermeintlich langsam verlaufende Oxydation des zweiwertigen Eisens durch Wasserstoffsuperoxyd mit einer induktiven Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, d. h. mit verstärkter Sauerstoffentwicklung verbunden ist, oder nicht, wird man eine Änderung der Geschwindigkeitskurven erwarten dürfen, wenn man eine und dieselbe Reaktion, einmal durch die Messung der entwickelten Sauerstoffvolumina, das andere Mal durch die titrimetrische Bestimmung des noch unverändert gebliebenen Wasserstoffsuperoxyds verfolgen wird. Ebenso müssen sich die Geschwindigkeitskurven unterscheiden, ob man aus Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz ausgehen wird.

Um dies zu prüfen wurden vergleichende Versuche angestellt, in welchen bei gleichen Gesamtkonzentrationen des Eisens, sowie der Säure und des H_2O_2 die Oxydationsstufe des Eisens einerseits und die Messungsmethode der Geschwindigkeit anderseits variiert wurden.

Um diese speziellen Versuche möglichst beweiskräftig zu machen, wurden sie absichtlich in möglichst stark saurer Lösung durchgeführt, wo die vermeintlich langsam verlaufende Oxydation des zweiwertigen Eisens durch das Wasserstoffsuperoxyd am langsamsten verlaufen müsste. Damit aber der kinetische Verlauf der Reaktion doch bequem verfolgbar ist, musste dann die Gesamtkonzentration des Eisens entsprechend viel grösser und andererseits, um die Unterschiede in der zu jedem

[1]) Loc. cit., S. 162.

Moment verbrauchten Menge des Wasserstoffsuperoxyds möglichst bemerkbar zu machen, musste natürlich die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds entsprechend klein genommen werden.

Tabelle 1.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der ursprünglichen Oxydationsstufe des Katalysators und von der kinetischen Messmethode.

Nr. des Versuchs	Mess-methode	Oxydationsstufe des Katalysators	C_{Fe} atom.	$C_{H_2SO_4}$ korr.	$C_{H_2O_2}$ korr.	Mittelwert K
122	titrim.	Ferrosalz	0·07485	1·862	0·3583	4·43
123	„	„	0·07485	1·862	0·2962	4·83
121	„	Ferrisalz	0·07485	1·862	0·3270	4·51
108	gasom.	Ferrosalz	0·07485	1·862	0·2103	4·92
118	„	Ferrisalz	0·07485	1·862	0·3177	4·69

Auch die Einzelwerte der Konstanten, die hier der Kürze wegen nicht angeführt sind, zeigten bei verschiedenen Versuchen einen vollständig analogen Verlauf, und es ergeben also diese Versuche, dass die Oxydation in der Tat gleich nach dem Zusammenmischen der Reaktionskomponente sehr schnell verläuft und dann während der weiteren Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds keine Komplikationen der Katalyse hervorruft.

Die Frage nach dem Einfluss der vorherigen Hydrolyse des Eisensalzes.

Es wurde noch die Frage experimentell untersucht, ob nicht in Reaktionslösungen infolge der eventuell langsam verlaufenden Hydrolyse der Eisensalze unumkehrbare Veränderungen stattfinden, welche sich in der katalytischen H_2O_2-Zersetzung kinetisch äussern. Die Feststellung eines solchen Einflusses würde für die Entscheidung der Frage über den tatsächlichen Katalysator des H_2O_2 und über die vermeintliche Rolle des kolloidalen Eisenhydroxyds von Bedeutung sein.

Zu diesem Zwecke wurden spezielle kinetische Versuche in der Weise angestellt, dass die Katalysatorlösung bei derselben Verdünnung, bei welcher sie auf ihre katalytische Wirkung kinetisch untersucht werden sollte, vorher sich selbst überlassen und dann noch, um die Hydrolyse zu beschleunigen, einer Erhitzung auf 100° auf dem Wasserbade ohne jeglichen Wasserverlust unterworfen wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der vorherigen Hydrolyse des Eisensalzes.

$C_{Fe^{\cdots}} = 0{\cdot}01502$ atom.; $C_{H_2SO_4} = 0{\cdot}03573$ norm.; $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2534$ norm.

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Mittelwert K
53	Reaktionslösung ohne H_2O_2 blieb vor dem Versuche 2 Stunden bei 100° und dann 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen	37·0
54	Ebenso wie in Versuch 53	36·6
55	Reaktionslösung blieb vor dem Versuche 2 Tage bei Zimmertemperatur (ohne Erwärmung) stehen. Vgl. auch den Versuch 42 in der Tabelle 3.	37·4

Es zeigt sich also, dass sogar zweistündiges Erhitzen auf 100° keine solche Änderung in dem Zustande des Eisensalzes hervorruft, welche durch Zusatz frischen H_2O_2 nicht behoben werden könnte, so dass die Katalyse schliesslich praktisch unabhängig von der Vorgeschichte des Katalysators ist.

Die wiederholte Wirkung des Katalysators. — Die Echtheit der Katalyse.

Ob sich der Zustand des Katalysators während der Katalyse selbst nicht ändert, ob wir also in diesem Falle eine echte Katalyse vor uns haben oder nicht, darüber entscheiden spezielle kinetische Versuche, wovon einige Beispiele in der Tabelle 3 angeführt sind.

Es lässt sich nämlich auch in diesem Falle die Methode anwenden, welche Spitalsky früher bei der Chromsäurekatalyse zum Beweis der Umkehrbarkeit der Katalysatorveränderungen mit Erfolg gebraucht hatte. Es besteht diese Methode in der tatsächlichen experimentellen Prüfung der grundlegenden Eigenschaft der echten Katalyse, dass nämlich eine und dieselbe kleine Menge des Katalysators unbegrenzte Mengen Substanz zur Reaktion bringen kann, ohne selbst verbraucht zu werden. Diese allgemein bekannte Bedingung muss aber insofern präzisiert werden, dass ein echter Katalysator bei mehrmaliger Wirkung auch immer einen und denselben kinetischen Verlauf, sei er einfach oder kompliziert, aufweisen muss. Es wurden von uns in diesem Falle die Versuche so angestellt, dass jedesmal, wenn die katalytische Reaktion ganz am Ende war, eine frische Portion konzentrierter H_2O_2-Lösung zugesetzt

Tabelle 3.
Identität des kinetischen Reaktionsverlaufes bei der wiederholten Wirkung des Katalysators.

Versuch Nr.		Mittelwert K
	a) Erstmalige Wirkung des Katalysators.	
38	$C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}01638$ atom., $C_{H_2SO_4} = 0{\cdot}03998$ norm., $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}3929$ norm.	36·1
40	Ebenso wie in Versuch 38	36·4
	b) Die Wirkung desselben Katalysators zum zweitenmal.	
42	Zu dem Reaktionsgemisch nach Beendigung des Versuchs 40 frisches H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}01502$ atom., $C_{H_2SO_4} = 0{\cdot}03573$ norm. und $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2002$ norm.	36·7
43	Ebensolche Behandlung des Reaktionsgemisches nach Versuch 38 $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2742$ norm.	36·8
46	Parallelversuch. Frische Katalysatorlösung derselben Konzentration, wie in Versuch 42 und 43 $C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}01502$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. $= 0{\cdot}03573$ norm., $C_{H_2O_2}$ korr. $= 0{\cdot}2870$ norm.	36·9
	c) Die Wirkung desselben Katalysators zum drittenmal.	
44	Zu dem Reaktionsgemisch nach Beendigung des Versuchs 42 wieder frisches H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}01386$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. $= 0{\cdot}03299$ norm. und $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2532$ norm.	37·1
52	Parallelversuch. Frische Katalysatorlösung derselben Konzentration, wie in Versuch 44 $C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}01386$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. $= 0{\cdot}03299$ norm. und $C_{H_2O_2}$ korr. $= 0{\cdot}2762$ norm.	36·2

und die Kinetik wieder untersucht wurde. Es wurde dabei die durch Zusatz konzentrierter H_2O_2-Lösung hervorgerufene Verdünnung des Katalysators mit berücksichtigt und zwar durch Parallelversuche, in welchen das Eisensalz bei genau derselben Verdünnung zum erstenmal reagierte.

Es zeigen die in der Tabelle 3 angeführten Versuche, dass der kinetische Reaktionsverlauf unabhängig davon ist, ob der Katalysator zum erstenmal reagiert oder schon ein- oder zweimal das H_2O_2 zersetzt hat.

Genau dieselben Verhältnisse wurden von uns bei anderen Konzentrationen des Katalysators und Säure beobachtet, so lange die Reaktionslösung noch stark sauer bleibt.

Kinetische Unabhängigkeit von der Anfangskonzentration des H_2O_2.

Was den kinetischen Reaktionsverlauf selbst in diesem sauren Gebiete anbelangt, so ist er ein ziemlich einfacher und zwar lässt sich in Übereinstimmung mit dem Befunde anderer Autoren durch eine Gleichung erster Ordnung ungefähr wiedergeben.

Allerdings ist die Konstante erster Ordnung nicht bei allen Konzentrationsverhältnissen konstant, und wir werden uns mit dieser Frage später beschäftigen. Hier muss aber hervorgehoben werden, dass sowohl bei den Konzentrationsverhältnissen, wo die Konstante einen Gang aufweist (Tabelle 1), wie auch dort, wo sie konstant bleibt, der Reaktionsverlauf von der Anfangskonzentration des H_2O_2 unabhängig ist, wie dies die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds

$C_{FeSO_4} = 0{\cdot}00458$ atom.; $H_{H_2SO_4} = 0{\cdot}00265$ norm.

Versuch Nr.	$C_{H_2O_2}$ norm.	Mittelwert K
1	0·329	101·8
5	0·428	104·8
3	0·812	102·1
2	1·664	100·5

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Eisen- und $H^{\cdot}$-Ionen.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration lässt sich nur schwer genau definieren, indem sich in den Lösungen von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen nicht ohne weiteres berechnen lässt. Nimmt man aber die Gesamtkonzentration der angewandten Säure in die Berechnung ein, so bekommt man doch eine ganz ausgesprochene umgekehrte Proportionalität zwischen der kinetischen Konstante und der Konzentration der Säure, wobei man natürlich die Säuremenge, die für die Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird, in Abzug bringen muss (korr. $C_{H_2SO_4}$).

Ebenso ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional und zwar direkt proportional der Konzentration des angewandten Eisensalzes, so dass schliesslich der Ausdruck $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{FeSO_4}}$ bei sehr starker Variierung sowohl der Säurekonzentration wie der Konzentration des Katalysators gewissermassen konstant bleibt und jedenfalls vielmehr konstant, als die Grössen $\frac{K\sqrt{C_{H_2SO_4}}}{C_{FeSO_4}}$ oder $\frac{K \cdot C^2_{H_2SO_4}}{C_{FeSO_4}}$.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Eisens, der Säure und H_2O_2.

C_{Fe}. atom.	$\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$	Mittelwert K	$M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$
0·004455	0·3461	120·8	41·81
0·004455	0·8781	86·0	75·52
0·004455	1·526	58·5	89·29
0·004455	2·727	32·4	88·37
0·004455	5·125	14·9	76·36
0·004455	20·65	3·06	63·18
0·004583	0·5782	103·4	59·79
0·004583	1·565	57·1	89·35
0·004583	2·551	36·9	94·12
0·004583	4·523	18·3	82·78
0·004583	6·496	12·0	77·95
0·01638	2·380	36·3	86·39
0·01638	4·888	15·1	73·81
0·08299	0·1720	250·3	44·17
0·08299	1·294	75·1	97·19
0·08299	2·405	40·3	96·92
0·08299	22·70	3·83	86·94

In der Tat zeigt diese ungefähr konstante Grösse $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ einen deutlichen Gang mit dem Zuwachs der Säurekonzentration bei konstanter Eisenkonzentration und überhaupt beim Steigen des Verhältnisses $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ und zwar zuerst ansteigend und dann abfallend.

Diese Tatsache steht wenigstens der Richtung nach in vollständigem Einklang mit den Forderungen der elektrolytischen und hydrolytischen Gleichgewichte.

6. Die Katalyse in sehr schwach-sauren Lösungen mit gleichzeitiger Bildung der gelben Niederschläge.

Setzt man zu dem Reaktionsgemisch immer weniger Säure hinzu, so kommt man allmählich zu dem Punkte, wo die Reaktionslösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd während seiner Zersetzung opaleszierend und trübe wird, und am Ende die Reaktion einen gelblichen amorphen Niederschlag ausscheidet. Setzt man zu der Reaktionslösung noch Alkali hinzu, so wird die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages immer grösser.

Das hier zu behandelnde zweite Gebiet der Reaktion in sehr schwach sauren und neutralen Lösungen soll die Versuche umfassen, wo zu der neutralen Eisensulfatlösung keine Säure mehr hinzugesetzt wird, und dann weiter noch so weit Alkali hinzukommt, bis die Reaktionslösung auf 1 Mol Eisensulfat ein Äquivalent Alkali enthält, wo also das Verhältnis $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}}$ die Werte von 0 bis 1 besitzt (S. 165).

Da nun die als Katalysator für mehrere Versuche dienende Vorratslösung von Eisensulfat zwecks ihrer Aufbewahrung in Form einer homogenen Lösung immer einen Säurezusatz enthält, so muss natürlich diese Säure auch durch Alkali vor dem kinetischen Versuch neutralisiert werden, so dass in den hier weiter zu beschreibenden Versuchen die Reaktionslösung ausserdem noch eine kleine Menge Natriumsulfat enthält, die aber keine weiteren Komplikationen mit sich bringen kann. Alle diese Reaktionslösungsn lassen nach Ablauf der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds den oben genannten gelben Niederschlag herausfallen und zeigen am Ende des Versuches eine gegen Phenolphtalein und Lakmus schwachsaure Reaktion.

Der kinetische Verlauf bei erstmaliger Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds.

Der kinetische Verlauf der katalytischen Wasserstoffsuperoxydzersetzung ist in diesem Gebiete natürlich kein einfacher und eindeutiger, indem sich ja der Zustand des Katalysators und die Zusammensetzung der Lösung so augenfällig während der Reaktion ändert und es werden die Verhältnisse, wie wir es sehen werden, durch die Absorptions- und Koagulationserscheinungen noch mehr verwickelt.

Es bieten aber die in diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen an und für sich und in Anbetracht der Frage nach dem tatsächlichen Katalysator des Wasserstoffsuperoxyds ein besonderes Interesse[1]).

Tabelle 6.

Der kinetische Reaktionsverlauf unter gleichzeitiger Hydrolyse und Bildung der basischen gelben Niederschläge.

Erstmalige Wirkung des Katalysators.

Die Gesamtmenge des Eisens $C_{Fe} = 0{\cdot}01638$ atom.

$C_{NaOH} = 0{\cdot}01032$ norm. $\quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}2100$. $\quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}273$ norm.

Versuch 60.

t	$C_{H_2O_2}$	k
0	—	—
2	0·176	336·9
6	0·131	302·3
18	0·063	252·2
34	0·027	213·4
64	0·008	169·4

Versuch 61.

t	$C_{H_2O_2}$	k
0	—	—
3	0·163	359·4
7	0·126	293·5
19	0·060	246·6
35	0·027	213·2
65	0·008	162·3

Wiederholte Wirkung des Katalysators in Gegenwart vom Niederschlag.

Das Reaktionsgemisch nach Ablauf des Versuches 60 wieder mit 2 ccm konz. H_2O_2 versetzt so, dass:

$C_{Fe} = 0{\cdot}01502$ atom. $\quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}2100$. $\quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}291$ norm.

Versuch 62.

t	$C_{H_2O_2}$	k
0	—	—
3	0·266	153·8
9	0·248	156·0
20	0·144	151·4
45	0·060	145·1
85	0·018	122·9

Mittelwert $k = 146{\cdot}0$.

[1]) W. Spring, loc. cit., S. 163; H. W. Fischer und E. Brieger, loc. cit., S. 162; siehe aber J. Duclaux, loc. cit., S. 163.

Bei der erstmaligen Wirkung des Katalysators zeigt die nach der Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante ein allmähliches starkes Abfallen, was natürlich mit der Hydrolyse des Eisensalzes und allmählicher Bildung des Niederschlages zusammenhängt.

Der stabilere Zustand der Katalyse nach mehrmaliger Reaktion.

Lässt man dasselbe Reaktionsgemisch mit dem ausgefallenen gelben Niederschlage nach Beendigung der Reaktion am nächsten Tage mit frischer konzentrierter H_2O_2-Lösung wieder reagieren, so setzt sich das Abfallen der Geschwindigkeitskonstante schon immer langsamer fort — wie dies der Versuch 62, Tabelle 6 zeigt.

Trennt man nach Ablauf der erstmaligen Reaktion des Katalysators die klare Lösung von dem sich gebildeten Niederschlag durch Filtrieren oder Dekantieren ab und unterwirft diese klare Lösung der wiederholten Wirkung des H_2O_2, so beobachtet man folgendes:

Die abgetrennte Reaktionslösung zeigt nach dem Zusatz von frischem konzentrierten H_2O_2 eine ausgesprochene katalytische Wirkung, indem sich die Lösung nach dem Zusatz von H_2O_2 wieder rotbraun färbt und das H_2O_2 zersetzt. Sie zeigt dabei eine regelmässige Reaktion erster Ordnung.

Tabelle 7.

Katalytische Wirkung der vom gelben Niederschlag abgetrennten schwach sauren Katalysatorlösung.

Die Konzentrationen im Ausgangsgemisch:

$C_{Fe} = 0{\cdot}01639$ atom. $\quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}2112$. $\quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2655$ norm.

10 Tage nach Ablauf der Reaktion 20 ccm der klaren abfiltrierten Reaktionslösung mit 2 ccm H_2O_2-Lösung versetzt, so dass $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}5404$ norm.

Versuch 63.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
8	0·423	149·2
16	0·319	153·3
44	0·120	149·3
54	0·083	150·6
84	0·030	138·0
94	0·024	127·3
	Mittelwert	149·8

2 Tage nach Ablauf des Versuchs 63 zu dem klaren Reaktionsgemisch wieder 2 ccm H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}5172$ norm.

Versuch 64.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
5	0·456	150·0
14	0·333	150·1
36	0·153	150·7
55	0·079	150·7
91	0·024	138·2
120	0·010	125·7
	Mittelwert	149·0

Es hat sich während der beiden Versuche kein Niederschlag weiter gebildet.

Nimmt man aber vom Anfang an eine konzentrierte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder lässt die einmal zu Ende gekommene katalytische Reaktion nach dem Abfiltrieren des sich gebildeten Niederschlages mit einer neuen Portion von Wasserstoffsuperoxydlösung reagieren und filtriert sie wieder ab, so kommt man schliesslich zu der klaren Lösung, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wohl wieder veranlasst, aber keine weitere Bildung vom Niederschlag mehr zeigt. Es wird also doch schliesslich ein Moment erreicht, wo sich der Zustand der Reaktionslösung nicht mehr ändert, oder wo die weiteren Änderungen so langsam verlaufen, dass erst nach monatelangem Stehen die weitere Bildung äusserst kleiner Mengen vom Niederschlag eventuell zu beobachten ist.

Im ganzen ist der kinetische Verlauf der Katalyse des H_2O_2 mit dieser abfiltrierten Lösung ziemlich gleich (sogar den Konstantengrössen nach) demjenigen vom Versuch 62 mit dem gleichen ursprünglichen Eisengehalt, trotzdem in dem Versuch 63 und 64 eine bedeutende im Niederschlag enthaltene Eisenmenge weggefallen ist. Es zeigt dies schon, dass die katalytische Wirkung nicht von dem ausgefallenen, sondern von dem in der Lösung gebliebenen Eisen herrührt.

Einfluss längerer Zeit auf die Katalyse in Ab- und Anwesenheit des Niederschlages.

Indem sich die mit der Hydrolyse des Eisensalzes zusammenhängenden Erscheinungen sehr langsam abspielen, kann der oben beschriebene sich nach wiederholter Wirkung des H_2O_2 einstellende gewissermassen stabile Zustand der Reaktionslösung nicht als Gleichgewichtszustand betrachtet werden, besonders in Gegenwart vom Niederschlage, und es zeigen die speziellen Versuche (das längere Stehen der vorher mit H_2O_2 bearbeiteten Reaktionsgemische unter Abschluss der Wirkung der Luftkohlensäure sowie des Lichtes), dass die mit weiterer Niederschlagsbildung und Koagulation zusammenhängenden Alterungserscheinungen zu immer weiterer Verminderung des katalytischen Reaktionsvermögens führen.

So ging z. B. die katalytische Fähigkeit der durch das H_2O_2 vorher bearbeiteten und mit dem ausgefallenen Niederschlag aufbewahrten Reaktionslösungen in über 2 Jahren auf ein Drittel bis ein Viertel herab, wie das die Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

Einfluss längerer Zeit auf die katalytische Wirkung sehr schwach saurer Eisensulfatlösungen im Gebiete der gelben Niederschläge.

Die Reaktionsgemische für alle Versuche durch die vorherige Bearbeitung der Katalysatorlösungen in Gegenwart von wenig Alkali durch H_2O_2 vorbereitet, dann wieder H_2O_2 zugesetzt und kinetisch gemessen.

Die Bedingungen des kinetischen Versuches bald nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion	Mittelwert K	Die Bedingungen der wiederholten kinetischen Versuche nach langer Aufbewahrung des Reaktionsgemisches	Mittelwert K
Mit dem Niederschlag aufbewahrt und kinetisch untersucht.			
Versuch 72. 5 Tage nach der ursprünglichen Reaktion mit H_2O_2 versetzt. $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}346.$ $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}496$ norm.	81·9	Versuch 104. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 72 $2^1/_2$ Jahre aufbewahrt, dann mit H_2O_2 versetzt. $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}454$ norm.	22·8
Versuch 84. 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}482.$ $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}436$ norm.	56·3	Versuch 105. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 84 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}454$ norm.	18·7
Ohne den Niederschlag aufbewahrt und kinetisch untersucht.			
Versuch 80. 4 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}313.$ $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}420$ norm.	100·2	Versuch 92. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 80 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}417$ norm.	60·9
Versuch 83. 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}482.$ $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}436$ norm.	71·8	Versuch 94. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 83 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}395$ norm.	51·6

Lässt man die vom Niederschlag abfiltrierte katalytisch aktive Reaktionslösung lange Zeit in verschlossenem Fläschchen unter Lichtabschluss ohne Niederschlag stehen, so vermindert sich mit der Zeit auch ihre katalytische Fähigkeit, aber viel weniger, als bei genau denselben Bedingungen in Berührung mit dem gelben Niederschlage, wobei sich entweder kein neuer sichtbarer Niederschlag oder meistens nur eine leichte Opaleszenz hervorrufende winzige Menge desselben nach jahrelangem Stehen bildet (Tabelle 8).

Es werden also die die katalytische Wirkung vermindernden Anderungen in dem Zustande der katalysierenden Lösung durch die Berührung mit dem Niederschlage begünstigt und beschleunigt.

Die katalytische Fähigkeit der klaren Reaktionslösung. Abhängigkeit von der bei ursprünglicher Einwirkung des H_2O_2 zugesetzten Alkalimenge.

Die katalytische Fähigkeit der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung des Eisensalzes hängt bei konstanter Anfangskonzentration des Eisensalzes von der bei ursprünglicher Bearbeitung der Lösung mit H_2O_2 zugesetzten Alkalimenge ab. Während in saurem Gebiete, wie wir gesehen haben, die katalytische Wirkung umgekehrt proportional der $H^{\cdot}$-Ionen ist und durch die Neutralisation der Säure verstärkt wird, wirkt hier in dem Gebiete der gelben Niederschläge der Alkalizusatz gerade umgekehrt. Je mehr Alkali zugesetzt wird, je mehr Eisen aus der Lösung in Form vom basischen Niederschlage ausgefallen ist, desto kleiner ist die katalytische Wirkung des Reaktionsgemisches sowohl in Ab- wie noch mehr in Anwesenheit des sich gebildeten Niederschlages.

Die Zusammenstellung einiger Beispiele, welche diesen Zusammenhang zeigen, befindet sich in der späteren Tabelle 14.

Die katalytische Unwirksamkeit des gelben Niederschlages und seine sonstigen Eigenschaften.

Es war nun von besonderem Interesse, den sich bildenden gelben Niederschlag, der ja alles, was das H_2O_2 eventuell heterogen zersetzen könnte, in sich in verschiedenen Übergangsformen enthalten sollte, etwas näher zu prüfen.

Der sich unter gleichzeitiger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bildende gelbe Niederschlag ist denjenigen sehr ähnlich, die sich aus Ferrisulfatlösungen bei allmählicher Neutralisation mehr oder weniger langsam ausscheiden und die bekanntlich schon mehrfach von ver-

schiedenen Autoren sowohl vom Standpunkte der Kolloiduntersuchung wie auch in bezug auf den Verlauf der Hydrolyse der Eisensalze untersucht wurden, wie z. B. von A. Recoura[1]), C. L. Wagner[2]) u. a.[3]).

Ihre sich ändernde Zusammensetzung und ihre Konstitution sind bis jetzt noch nicht genau festgestellt, wahrscheinlich stellen sie sehr komplizierte Absorptionsverbindungen von basischen Eisensulfaten und eventuell vom Eisenhydroxyd dar. Jedenfalls liessen sich auch bei unseren Niederschlägen die Reste von Schwefelsäure auch bei so langem Behandeln mit Wasser nicht auswaschen. Andererseits besitzen unsere sich in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bildenden Niederschläge keinen Peroxydcharakter.

Lässt man nun einen solchen möglichst ausgewaschenen Niederschlag zu einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so kann man keine oder wenigstens nur eine äusserst schwache katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beobachten, unabhängig davon, ob man wenig oder auch sehr viel von dem Niederschlage zugesetzt hat, und auch unabhängig davon, bei welchen Bedingungen in bezug auf die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, des Eisensalzes und des Alkalis der Niederschlag sich gebildet hatte, wenn nur die in Gegenwart von H_2O_2 zu der Eisensulfatlösung zugesetzte Alkalimenge unter dem Verhältnis $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1$ bleibt. (Tab. 9.)

Tabelle 9.

Scheinbare katalytische Wirkung des gelben Niederschlages.

Der gelbe Niederschlag, bei $C_{FeSO_4} = 0{\cdot}01639$ atom., $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}2123$ norm. und $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}4820$ gebildet und 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abfiltriert und mit kaltem Wasser 3 Stunden lang auf dem Filter gewaschen. Das Waschwasser gibt noch eine schwache Reaktion mit $Ba(NO_3)_2$, $K_4Fe(CN)_6$ und $KCNS$. 0·296 g dieses feuchten Niederschlages waren mit 20·01 ccm Wasser und 2·00 ccm konzentrierter neutraler H_2O_2-Lösung versetzt, so dass in dem kinetischen Versuch die Anfangskonzentration $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}4352$ norm. war.

Mittelwert $K = 0{\cdot}57$.

---

[1]) Compt rend. **140**, 1634, 1685 (1905); **141**, 106 (1905).

[2]) Monatsh. f. Chemie **34**, 95, 931 (1913).

[3]) J. U. Pickering, Chem. News. **42**, 243; **46**, 275 (1882); Journ. Chem. Soc. **37**, 807; **43**, 182; **91**, 1981 (1907); Proc. Chem. Soc. **23**, 261; U. Antony u. G. Giglio, Gazetta Chimica italiana **25**, II, 1 (1895); **26**, I, 293 (1896); G. Carrara u. G. B. Vespignani, Gazetta Chimica italiana **30**, II, 35 (1900); F. K. Cammeron u. W. O. Robinson, Journ. Phys. Chem. **11**, 641 (1907).

Die hemmende Wirkung des gelben Niederschlages und die Deutung der katalytischen Wirkung der Lösung.

Es besitzt aber dieser katalytisch unwirksame Niederschlag noch eine merkliche hemmende Wirkung auf die katalytische Fähigkeit der in der Lösung gebliebenen Eisenionen.

Nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion des Eisensalzes mit H_2O_2 und Herausfallen des Niederschlages wurde die klare Lösung abfiltriert und der Niederschlag auf dem Filter möglichst gut ausgewaschen. Dann wurde zu der klaren Reaktionslösung eine abgewogene Menge des ausgewaschenen feuchten Niederschlages wieder zugesetzt und unter Zusatz von frischem H_2O_2 die Kinetik seiner Zersetzung verfolgt. Andererseits wurde dieselbe klare Lösung für sich ohne Zusatz von Niederschlag auf ihre katalytische Wirkung bei sonst genau denselben Bedingungen kinetisch untersucht.

Die Tabelle 10 enthält Beispiele solcher Versuche, von welchen also diejenigen mit Niederschlägen eine bedeutend grössere Gesamtmenge des Eisens enthielten, als ohne Niederschlag, und trotzdem eine viel schwächere katalytische Wirkung aufwiesen.

Dieser hemmende Einfluss des Niederschlags hängt seinerseits von der Berührungszeit zwischen dem Niederschlag und der Lösung ab, wie das auch aus der früheren Tabelle 8 zum Teil ersichtlich ist.

Es lässt sich allerdings kein quantitativer Zusammenhang in dieser Wechselwirkung zwischen der Lösung und den Niederschlägen feststellen, weil diese auf den Absorptions- und Koagulationserscheinungen beruhende Wechselwirkung zu keinen echten Gleichgewichten führt und äusserst träge verläuft.

Tabelle 10.

Die hemmende Wirkung des basischen Eisenniederschlages auf die katalytische Wirkung der nach dem Herausfallen des Niederschlages restierenden Lösung.

1. Die Konzentration bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0.482; \quad C_{H_2O_2} = 0.212 \text{ norm.}$$

Versuch 83.	Versuch 84.
20 ccm der abfiltrierten Lösung + 2 ccm H_2O_2 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion.	Dieselbe abfiltrierte Reaktionslösung, wie in Versuch 83, zu welcher ausserdem 0·482 g feuchten, ziemlich gut ausgewaschenen Niederschlages zugesetzt ist.
$C_{H_2O_2} = 0.4358$ norm.	$C_{H_2O_2} = 0.4358$ norm.
Mittelwert $K = 71.8$.	Mittelwert $K = 56.2$.

2. Die Konzentration bei ursprünglicher Reaktion:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 0{\cdot}7533; \quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}232 \text{ norm.}$$

Versuch 87.	Versuch 88.
20 ccm der abfiltrierten Lösung + 2 ccm H_2O_2 3 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}4316$ norm. Mittelwert $K = 9{\cdot}68$.	Dieselbe abfiltrierte Reaktionslösung, wie in Versuch 87, zu welcher ausserdem 0.541 g feuchten Niederschlages zugesetzt ist. $C_{H_2O_2} = 0{\cdot}4316$ norm. Mittelwert $K = 6{\cdot}83$.

Über das Zustandekommen dieser hemmenden, scheinbar negativ katalytischen Wirkung des gelben Niederschlages auf die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds kann man sich zweierlei Bild machen. Man kann nämlich im Zusammenhang mit den Beobachtungen von Recoura[1]) annehmen, dass die Gegenwart des fertigen gelben Niederschlages die Neubildung, d. h. die Koagulation und Ausfällung neuer Mengen basischen Eisensulfates aus der Reaktionslösung beschleunigt und dadurch zu der weiteren Verarmung der Reaktionslösung in bezug auf Eisenionen und zu ihrer relativeren Bereicherung an $H^{\cdot}$-Ionen allmählich führt.

Auf dasselbe wird es herauskommen, wenn man in Einklang mit Wagners[2]) Untersuchungen über die Hydrolyse der Eisensalze annehmen wird, dass bei der Bildung der basischen Eisenniederschläge die Schwefelsäure absorbiert wird, die dann von dem Niederschlage in Berührung mit der Reaktionslösung erst allmählich zurück abgegeben wird.

Ob nun die erste oder die zweite Annahme die berechtigtere ist, oder ob beide Erscheinungen gleichzeitig ihre Rolle spielen, ist für unsere kinetische Untersuchung der Umstand von grosser Bedeutung, dass jedenfalls alle die heterogenen Gebilde, welche im Zusammenhang mit der Niederschlagsbildung in Frage kommen könnten und im Niederschlage enthalten sind, eher schon eine schliesslich hemmende Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, als eine positiv katalytische ausüben.

Umgekehrt, wie oben gesagt, besitzt die homogene, von dem gelben Niederschlag abgetrennte Reaktionslösung eine genau reproduzierbare katalytische Wirkung, welche im Zusammenhange mit der langsam fortschreitenden Hydrolyse von der Zeit besonders in Berührung

[1]) Loc. cit. (S. 180).
[2]) Loc. cit. (S. 180).

mit dem Niederschlage beeinflusst wird, aber immer in dem Sinne, daß dadurch einerseits die Konzentration der Eisenionen, andererseits diejenige der H'-Ionen bzw. OH'-Ionen geändert wird, und die Geschwindigkeit der Katalyse durch Eisenionen nach der gleichen Gesetzmässigkeit, wie sie in stark saurem Gebiete feststeht, bestimmt wird.

Nur in diesem Sinne lassen sich alle oben beschriebenen Gesetzmässigkeiten zwanglos deuten.

Bei immer grösserem Alkalizusatz vermindert sich immer weiter die katalytische Fähigkeit der Eisensalzlösung (Tab. 14) bis nun die Reaktionslösung eine nur noch in bezug auf das Eisenhydroxyd gesättigte wird, was dem Verbältnis $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1$ ungefähr entspricht.

7. Die Katalyse in schwach alkalischen Lösungen mit gleichzeitiger Bildung der rotbraunen Niederschläge.

Wenn nun bei immer grösserem Zusatz von Alkali die oben angegebene Grenze $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1$ überschritten wird, tritt jetzt eine ganz neue Erscheinung auf. Das ebenso trübe, wie vorher, Reaktionsgemisch erweist sich jetzt stark katalytisch und viel stärker katalytisch, als sogar die sehr stark wirksamen stöchiometrisch beinahe neutralen Eisensulfatlösungen mit kleinem Säurezusatz in homogenem System (Tabelle 5 und 14).

Der sich in diesem Falle nach Ablauf der katalytischen Wasserstoffsuperoxydzersetzung bildende Niederschlag ist nun nicht mehr gelb, wie in dem zweiten eben beschriebenen Gebiete, sondern braunrot.

Die katalytische Unwirksamkeit der klaren Reaktionslösung.

Trennt man nun nach Ablauf der Wasserstoffsuperoxydzersetzung die klare Reaktionslösung von dem Niederschlag ab und untersucht man die Lösung und den Niederschlag einzeln auf ihre katalytische Wirkung, so erweist sich folgendes:

Wenn man eine gewisse Menge von der abfiltrierten beinahe farblosen Lösung zu einer frischen neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung zusetzt oder umgekehrt zu dieser Lösung konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd hinzugibt, so findet man, dass die Lösung in diesem Falle keine katalytische Wirkung besitzt. Setzt man aber zu einer mit etwas Alkali versetzten Wasserstoffsuperoxydlösung eine gewisse Menge von dem trüben Reaktionsgemisch mit dem Niederschlag zusammen oder

eine gewisse Menge des möglichst ausgewaschenen braunroten Niederschlages hinzu, so bekommt man eine sehr starke katalytische Reaktion.

Für die vom Niederschlag abgetrennte, beinahe kein Eisen mehr enthaltende Reaktionslösung beträgt die Geschwindigkeitskonstante, soweit sie sich überhaupt für die so langsam verlaufende Reaktion messen lässt, ungefähr $0{\cdot}4343\,K.10^4 = 0{\cdot}92$, so dass die Hälfte des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds in ungefähr 55 Stunden zersetzt wird.

Die starke katalytische Wirkung des rotbraunen Niederschlages und seine sonstigen Eigenschaften.

Der sich in diesem Gebiete unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ausscheidende, von den gelben Niederschlägen des vorigen Kapitels durch seine starke katalytische Wirkung unterscheidende, aber ebenso, wie die letzteren, keine Peroxydverbindungen enthaltende[1]) rotbraune Niederschlag scheint nach den Ergebnissen seiner näheren Untersuchung nichts anderes als Eisenhydroxyd zu sein. Jedenfalls lassen sich aus ihm, im Gegensatz zu den gelben Niederschlägen, die Sulfatreste sehr leicht durch Wasser vollständig auswaschen. Eine gewisse Absorptionsfähigkeit für das Alkali scheint jedoch der Niederschlag im Einklang mit den Beobachtungen von V. Hall[2]) wohl zu besitzen.

Sowohl seinem Aussehen, wie auch seinen Eigenschaften und seiner Löslichkeit nach ist der rotbraune Niederschlag dem bei gewöhnlichen Bedingungen durch Überschuss von Alkali sich aus Eisensalzlösungen ausscheidenden Niederschlag von Eisenhydroxyd sehr ähnlich, auch sogar in seiner katalytischen Wirkung.

Sehr charakteristisch für diesen Niederschlag ist seine Unlöslichkeit in Alkalilösungen sowohl in schwachen, wie auch in den stärksten; ebenso bleibt er vollständig unlöslich in neutralen Wasserstoffsuperoxydlösungen auch in sehr konzentrierten, dagegen löst er sich momentan und in grösseren Mengen vollständig auf in starken Alkalilaugen, sobald gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd auch in schwacher Konzentration anwesend ist.

In gewissen Beziehungen ist unser rotbrauner Niederschlag auch denjenigen Eisenhydroxydniederschlägen ähnlich, die bei der Ausfällung von Eisensalzen durch Ammoniak in Gegenwart von Peroxyden und Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden, so z. B. in bezug auf die Lös-

[1]) Vgl. G. Pellini und D. Meneghini, Gazzetta Chimica italiana **39**, I, 381 (1909) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 203 (1909).

[2]) Amer. Chem. Journ. **19**, 512 (1897).

lichkeit in starken Alkalien in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. Doch gingen wir auf diese ausserhalb unseres Untersuchungszweckes liegenden Verhältnissen nicht näher ein[1]).

Was nun die katalytischen Eigenschaften des rotbraunen Niederschlages anbelangt, so ist jedenfalls für seine katalytische Wirkung die Anwesenheit von Alkali unbedingt notwendig, denn wenn man den sich einmal in Gegenwart von Alkali und Wasserstoffsuperoxyd gebildeten rotbraunen Niederschlag besonders sorgfältig durch Wasser auswäscht und dann in eine neutrale, wenn auch sehr starke Wasserstoffsuperoxydlösung einbringt, so beobachtet man keine starke katalytische Wirkung mehr, die dann aber wieder und zwar sehr intensiv einsetzt, wenn man Alkalilösung hinzufügt[2]).

Die sehr starke katalytische Wirkung des frischen Niederschlages unter Begünstigung durch die Alkalikonzentration zeigt den der Gleichung erster Ordnung entsprechenden kinetischen Verlauf mit einem starken Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante, wie es die in der Tabelle 11 angeführten Beispiele zeigen.

Tabelle 11.

Katalytische Wirkung der Reaktionsgemische in schwach alkalischem Gebiete der rotbraunen Niederschläge nach vorheriger Bearbeitung mit H_2O_2.

1. Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1{\cdot}566; \quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}207 \text{ norm.}$$

Versuch 66.

Die von dem rotbraunen Niederschlage abfiltrierte Reaktionslösung ohne Niederschlag 1 Tag nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion.

$C_{H_2O_2} = 0{\cdot}528$ norm.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
5	0·520	1·38
99	0·507	1·33
214	0·490	1·20
1605	0·344	1·12
4218	0·180	1·03
5656	0·133	0·97

Mittelwert $K = 1{\cdot}15$

Versuch 68.

Katalysator: Das Reaktionsgemisch mit dem rotbraunen Niederschlag 1 Tag nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion.

$C_{H_2O_2} = 0{\cdot}528$ norm.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
5	0·349	476·1
7	0·273	549·6
11	0·164	600·0
14	0·102	718·5
20	0·038	808·1
33	0·003	906·1

Mittelwert $K = 661{\cdot}1$

[1]) Siehe z. B. Jannasch, „Gewichtsanalyse", Leipzig 1897, S. 40. W. Manchot und O. Wilhelms, loc. cit. S. 162.

[2]) Vgl. Bredig und Müller von Berneck, loc. cit. S. 162.

2. Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1{\cdot}566; \quad C_{H_2O_2} = 0{\cdot}121 \text{ norm.}$$

Versuch 79.

Ohne Niederschlag 4 Tage stehen gelassen.

$C_{H_2O_2} = 0{\cdot}4402$ norm.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
1099	0·350	0·86
8206	0·118	0·59
15499	0·111	0·42

Mittelwert $K = 0{\cdot}68$

Versuch 75.

Mit Niederschlag 1 Tag stehen gelassen.

$C_{H_2O_2} = 0{\cdot}4092$ norm.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
3	0·246	725·5
6	0·140	782·6
14	0·028	877·5

Mittelwert $K = 814{\cdot}8$

Einfluss der Herstellungsweise der rotbraunen Niederschläge auf ihre katalytische Wirksamkeit.

Es entstand nun die Frage, welchen Einfluss auf die katalytische Wirkung des rotbraunen Niederschlages seine Herstellungsweise ausüben wird. Zu diesem Zwecke wurden von uns folgende vergleichende Versuche angestellt.

Bei allen übrigen genau gleichen Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen gingen wir nun einmal von dem zweiwertigen Eisensulfat aus und liessen es sich in Gegenwart von Alkali durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von dem braunroten Niederschlag oxydieren, wobei natürlich die bei der Oxydation neu gebildete Alkalimenge mit in Betracht gezogen wurde.

Das andere Mal liessen wir den rotbraunen Niederschlag sich in einer dreiwertigen Eisensulfatlösung in gewöhnlicher Weise nach Zusatz von Alkali und Wasser (ohne Wasserstoffsuperoxyd) bilden, und das dritte Mal bildete sich der Niederschlag ebenso in einer Lösung von dreiwertigem Eisensulfat, aber in Gegenwart und unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.

Nach dem mehrstündigen Stehen im Thermostaten bei 25·0° wurden zu jeder Probe genau 2·00 ccm einer vorher genau titrierten Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt und dann zwecks Bestimmung der katalytischen Fähigkeit der Reaktionsgemische wurde nach 5 Minuten der Reaktion dieselbe durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure momentan stillgelegt und die noch übrig gebliebene Wasserstoffsuperoxydmenge durch die Titration mit Permanganat bestimmt.

Wie die Tabelle 12 zeigt, hat die Bildungsweise der Niederschläge, ob nun von Eisenoxydul oder Eisenoxyd ausgehend, in Gegenwart oder

in Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd keinen grossen und jedenfalls keinen beständigen Einfluss auf ihre katalytische Wirksamkeit.

Tabelle 12.

Einfluss der Bildungsbedingungen der rotbraunen Niederschläge auf ihre katalytische Wirksamkeit.

Konzentration in der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01640 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1{\cdot}565.$$

Andere Reaktionsbedingungen in Ausgangsversuchen:

Oxydationsstufe des Eisens	Ferro		Ferri	
$C_{H_2O_2}$	0·1495 norm.	korr. 0·1657 norm.		Ohne H_2O_2

Reaktionsbedingungen der kinetischen Versuche:

Versuch Nr.	128	131	134	129	132	130	133
Zeit nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion in Stunden	21	84	84	21	85	21	86
$C_{H_2O_2}$ norm.	0·119	0·115	0·114	0·119	0·114	0·118	0·114
K	326	204	219	337	209	279	183

In Anbetracht der bei dieser sehr schnell verlaufenden heterogenen Katalyse unmöglich zu erwartenden Genauigkeit kann auch dem etwas kleineren Werte der Geschwindigkeitskonstante bei dem sich in Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd gebildeten Niederschlage (Versuch 133 und 130) keine besondere Bedeutung beigegeben werden [vgl. aber Pellini und Meneghini[1])].

Katalytische Alterungserscheinungen bei rotbraunen Niederschlägen.

Bleibt nun die Bildungsweise des Niederschlages ohne besonderen Einfluss auf seine katalytische Wirksamkeit, so hat sich eine andere Erscheinung herausgestellt, die in einer gewissen Analogie mit dem schon oben in dem zweiten Gebiet unserer Katalyse beschriebenen Einfluss der Berührungszeit des Niederschlages mit der Reaktionslösung auf die weitere katalytische Wirksamkeit des Katalysators in diesem Falle des Niederschlages steht und allem Anschein nach in den Absorptions- und Koagulationsverhältnissen ihren Sitz hat.

Bleibt nämlich der auf die eine oder andere Weise gebildete rotbraune Niederschlag längere Zeit in Berührung mit der Reaktionslösung

[1]) Loc. cit. S. 184.

bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zeigen sich bei ihm die Alterungserscheinungen und auch inbezug auf seine katalytische Wirksamkeit.

Die in der Tabelle 13 zusammengestellten Versuche mit jahrelangem Aufbewahren der Niederschläge mit der Reaktionslösung zeigen, dass die vorher starke katalytische Wirkung beinahe vollständig verschwunden ist[1]).

Tabelle 13.

Alterungserscheinungen bei den rotbraunen Niederschlägen.

Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion mit H_2O_2:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01639 \text{ atom.} : \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1{\cdot}566.$$

Versuch 68	71	76	93
Reaktionsgemisch mit dem rotbraunen Niederschlag 24 Stunden nach der ursprünglichen Reaktion (siehe Tabelle 11)	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 68 nach 2 Tagen Stehen mit dem Niederschlage	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 71 nach 49 Tagen Stehen in Berührung mit dem Niederschlage	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 75 (Tabelle 11) nach 770 Tagen Stehen in Berührung mit d. Niederschlage
Mittelwert K = 639·2	354·2	30·3	5·2

Die Proben wurden verschlossen ohne Zutritt von Kohlensäure aufbewahrt. Es hat sich deswegen in ihrer Gesamtzusammenstellung sonst nichts ändern können, und auch in dem Aussehen des Niederschlages konnte man keinen besonderen Unterschied konstatieren.

Dass sich aber die chemischen Eigenschaften des Niederschlages doch geändert haben, zeigen am besten die Versuche über die Löslichkeit oder richtiger Geschwindigkeit der Auflösung des Niederschlages in Säuren.

So geht der rotbraune Niederschlag nach 2 Tagen nach seiner Bildung in schwacher (0·15 norm.) Schwefelsäure in 5—10 Minuten in die Lösung auf und in der Salzsäure in 1—2 Minuten, während dasselbe nach 4 Tagen seiner Aufbewahrung erst in 20—28 Minuten in Schwefelsäure und bzw. in 4—6 Minuten in Salzsäure geschieht; dagegen in starker Alkalilösung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd löst sich auch der alte Niederschlag immer momentan auf.

Die beschriebenen Alterungserscheinungen des rotbraunen Niederschlages in bezug auf die katalytische Wirksamkeit könnten eventuell auch die Ursache verschiedener Meinungen bei früheren Autoren über

[1]) Es ist übrigens von Lemoine [Compt. rend. **162**, 702 (1916)] beobachtet worden, dass die katalytische Wirkung des Eisenhydroxyds nach dem Austrocknen verloren geht.

die heterogene katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisenhydroxyd gewesen sein[1]).

Was nun die Ursache der in dem schwach alkalischen Gebiete beobachteten Erscheinungen und hauptsächlich die katalytische Unwirksamkeit der vom braunroten Niederschlag abgetrennten Reaktionslösung neben der so starken katalytischen Wirksamkeit des Niederschlages anbelangt, so ist die erstere, d. h. die Unwirksamkeit der Lösung, die ja kein Eisen mehr enthält, ohne weiteres klar. Dagegen stellt die katalytische Fähigkeit des rotbraunen Niederschlages eine höchst interessante Erscheinung dar und bedarf einer speziellen Erklärung, auf die wir aber erst später kurz eingehen werden, weil dazu auch die nächstfolgenden Erscheinungen in stark alkalischen Lösungen mit massgebend sind.

8. Die homogene Katalyse in stark alkalischen Lösungen.

Es bleibt nur noch die kurze Besprechung des letzten Gebietes der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Eisensalze, nämlich des in den stark alkalischen Lösungen. Da hier die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu schnell verläuft und nicht mehr bequem messbar ist, und andererseits der Einfluss starker alkalischer Lösungen und der in ihnen eventuell auch in kleinsten Mengen vorhandenen Verunreinigungen sehr stark zur Geltung kommen kann, so haben wir auf die ausführliche kinetische Verfolgung der Katalyse in diesem Gebiete vorläufig verzichtet und wir wollen hier nur die Momente und Erscheinungen kurz wiedergeben, die für die Klärung der von uns untersuchten Katalyse im ganzen von Bedeutung sein können.

Die schon oben erwähnte momentane Auflösung des Eisenhydroxyds in stark alkalischen Lösungen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bezieht sich auf alle sonst unlöslichen Eisenverbindungen, und man kommt zu derselben stroh-gelben Flüssigkeit, von welcher Verbindung des zwei- oder dreiwertigen Eisens man auch ausgehen mag.

Die für die dauernde Auflösung des Eisenhydroxyds notwendige Konzentration der alkalischen Lösung muss ziemlich gross, etwa 2—4 Äquivalenten im Liter *NaOH* oder *KOH* betragen. Dagegen braucht sie in bezug auf das für die Auflösung des Eisenhydroxyds gleichzeitig notwendige Wasserstoffsuperoxyd weit nicht so gross zu sein. Es genügt nämlich schon, wenn der Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd grösser, als etwa 0·02 Grammäquivalent im Liter ist.

[1]) Siehe die früher zitierten Arbeiten von Spring, Bredig, Manchot, Duclaux, Fischer und Brieger u. a. (S. 163).

bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zeigen sich bei ihm die Alterungserscheinungen und auch inbezug auf seine katalytische Wirksamkeit.

Die in der Tabelle 13 zusammengestellten Versuche mit jahrelangem Aufbewahren der Niederschläge mit der Reaktionslösung zeigen, dass die vorher starke katalytische Wirkung beinahe vollständig verschwunden ist[1]).

Tabelle 13.

Alterungserscheinungen bei den rotbraunen Niederschlägen.

Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion mit H_2O_2:

$$C_{Fe} = 0{\cdot}01639 \text{ atom.} : \frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}} = 1{\cdot}566.$$

Versuch 68	71	76	93
Reaktionsgemisch mit dem rotbraunen Niederschlag 24 Stunden nach der ursprünglichen Reaktion (siehe Tabelle 11)	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 68 nach 2 Tagen Stehen mit dem Niederschlage	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 71 nach 49 Tagen Stehen in Berührung mit dem Niederschlage	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 75 (Tabelle 11) nach 770 Tagen Stehen in Berührung mit d. Niederschlage
Mittelwert $K = 639{\cdot}2$	354·2	30·3	5·2

Die Proben wurden verschlossen ohne Zutritt von Kohlensäure aufbewahrt. Es hat sich deswegen in ihrer Gesamtzusammenstellung sonst nichts ändern können, und auch in dem Aussehen des Niederschlages konnte man keinen besonderen Unterschied konstatieren.

Dass sich aber die chemischen Eigenschaften des Niederschlages doch geändert haben, zeigen am besten die Versuche über die Löslichkeit oder richtiger Geschwindigkeit der Auflösung des Niederschlages in Säuren.

So geht der rotbraune Niederschlag nach 2 Tagen nach seiner Bildung in schwacher (0·15 norm.) Schwefelsäure in 5—10 Minuten in die Lösung auf und in der Salzsäure in 1—2 Minuten, während dasselbe nach 4 Tagen seiner Aufbewahrung erst in 20—28 Minuten in Schwefelsäure und bzw. in 4—6 Minuten in Salzsäure geschieht; dagegen in starker Alkalilösung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd löst sich auch der alte Niederschlag immer momentan auf.

Die beschriebenen Alterungserscheinungen des rotbraunen Niederschlages in bezug auf die katalytische Wirksamkeit könnten eventuell auch die Ursache verschiedener Meinungen bei früheren Autoren über

[1]) Es ist übrigens von Lemoine [Compt. rend. **162**, 702 (1916)] beobachtet worden, dass die katalytische Wirkung des Eisenhydroxyds nach dem Austrocknen verloren geht.

die heterogene katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisenhydroxyd gewesen sein[1]).

Was nun die Ursache der in dem schwach alkalischen Gebiete beobachteten Erscheinungen und hauptsächlich die katalytische Unwirksamkeit der vom braunroten Niederschlag abgetrennten Reaktionslösung neben der so starken katalytischen Wirksamkeit des Niederschlages anbelangt, so ist die erstere, d. h. die Unwirksamkeit der Lösung, die ja kein Eisen mehr enthält, ohne weiteres klar. Dagegen stellt die katalytische Fähigkeit des rotbraunen Niederschlages eine höchst interessante Erscheinung dar und bedarf einer speziellen Erklärung, auf die wir aber erst später kurz eingehen werden, weil dazu auch die nächstfolgenden Erscheinungen in stark alkalischen Lösungen mit massgebend sind.

8. Die homogene Katalyse in stark alkalischen Lösungen.

Es bleibt nur noch die kurze Besprechung des letzten Gebietes der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Eisensalze, nämlich des in den stark alkalischen Lösungen. Da hier die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu schnell verläuft und nicht mehr bequem messbar ist, und andererseits der Einfluss starker alkalischer Lösungen und der in ihnen eventuell auch in kleinsten Mengen vorhandenen Verunreinigungen sehr stark zur Geltung kommen kann, so haben wir auf die ausführliche kinetische Verfolgung der Katalyse in diesem Gebiete vorläufig verzichtet und wir wollen hier nur die Momente und Erscheinungen kurz wiedergeben, die für die Klärung der von uns untersuchten Katalyse im ganzen von Bedeutung sein können.

Die schon oben erwähnte momentane Auflösung des Eisenhydroxyds in stark alkalischen Lösungen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bezieht sich auf alle sonst unlöslichen Eisenverbindungen, und man kommt zu derselben stroh-gelben Flüssigkeit, von welcher Verbindung des zwei- oder dreiwertigen Eisens man auch ausgehen mag.

Die für die dauernde Auflösung des Eisenhydroxyds notwendige Konzentration der alkalischen Lösung muss ziemlich gross, etwa 2—4 Äquivalenten im Liter *NaOH* oder *KOH* betragen. Dagegen braucht sie in bezug auf das für die Auflösung des Eisenhydroxyds gleichzeitig notwendige Wasserstoffsuperoxyd weit nicht so gross zu sein. Es genügt nämlich schon, wenn der Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd grösser, als etwa 0·02 Grammäquivalent im Liter ist.

[1]) Siehe die früher zitierten Arbeiten von Spring, Bredig, Manchot, Duclaux, Fischer und Brieger u. a. (S. 163).

Mit der Auflösung des Eisenniederschlages setzt auch die sehr schnelle Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein, wobei die strohgelbe Reaktionslösung absolut klar bleibt. Sobald aber die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds sehr klein wird, fängt die Reaktionslösung zuerst an, opaleszierend zu erscheinen, um dann sich weiter stark zu trüben, und am Ende bleibt derselbe uns bekannte rotbraune Niederschlag übrig.

So geht z. B. bei einem Gehalt von 0·0036 Grammäquivalent Eisensulfat, 8·4 Äquivalent Kaliumhydroxyd und 1·9 Grammol Wasserstoffsuperoxyd die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in der klaren strohgelben Lösung innerhalb 15 Minuten vor sich, wonach dann die Opaleszierung der Lösung erscheint, und nach 1 Stunde ist die Gasentwicklung nur noch äusserst schwach, und der rotbraune Niederschlag liegt unter der farblosen Flüssigkeit.

Bei genügend starker Konzentration der Alkalilösung lässt sich durch die wiederholte Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd die Auflösung und dann Wiederausfällung von dem rotbraunen Niederschlag des Eisenhydroxyds beliebig oft reproduzieren, so dass sich darauf unter anderem auch eine bequeme Methode zur vollständigen Reinigung des Eisenhydroxyds von absorbierten Säure- bzw. Salzresten durch wiederholte Auflösung, sowie die Trennung des Eisens von anderen Metallen gründen lassen könnte [1]).

Es ist für uns nun der Umstand von besonderer Bedeutung, dass für die Auflösung des Eisenhydroxyds und das Zustandekommen der vollständig homogen verlaufenden H_2O_2-Katalyse eine relativ sehr schwache Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds genügt, und dass die dabei entstehende leicht lösliche Eisenverbindung, sei es das Alkalisalz der Eisensäure oder irgend welche andere Verbindung des hochoxydierten Eisens so lange in der Lösung bleibt und die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt, bis die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds unter ein bestimmtes Minimum heruntersinkt, wobei dann das Eisenhydroxyd wieder ausfällt.

9. Die Übersicht über die Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds bei Anderung der Azidität bzw. Alkalinität der Lösung.

Fassen wir nun alle die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse in bezug auf die Wirkung der Azidität bzw. der Alkalinität zusammen,

[1]) Vgl. Glaser, Chem.-Ztg. **21**, 678 (1897); Friedheim und Brühl, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 681 (1899); Fischer und Brieger, loc. cit., S. 163.

so werden wir unter Voraussetzung des konstanten Gesamtgehaltes des Eisens im Reaktionsgemische folgendes Bild erhalten:

Die in sehr stark saurer Lösung äußerst langsam vor sich gehende homogene Wasserstoffsuperoxydkatalyse wird mit der Neutralisation allmählich immer energischer und verläuft in einer der Zusammensetzung nach ungefähr neutralen, wegen der Hydrolyse aber schwach sauer reagierenden Eisensulfatlösung so schnell, dass die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds schneller, als in etwa 10 Minuten zersetzt wird.

Tabelle 14.

Der kinetische Verlauf der Wasserstoffsuperoxydkatalyse als eine Funktion der Azidität (bzw. Alkalinität) des Reaktionsgemisches.

$C_{Fe} = 0{\cdot}0164$ atom.

Das Gebiet der Katalyse	Azidität $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$	Mittelwert K
I. Sauer homogen	4·89	15·1
	2·38	36·3
	1·53	58·5 [1]
	0·878	86·0 [1]
	0·346	120·8 [1]
	0·172	250·3 [1]

Das Gebiet der Katalyse	Die zugesetzte Alkalimenge $\frac{C_{NaOH}}{3\,C_{Fe}}$	Ohne Niederschlag Mittelwert K	Mit Niederschlag Mittelwert K
II. Schwach sauer mit gelben Niederschlägen	0·211	149·8	121·6
	0·313	100·2	—
	0·346	—	81·9
	0·482	71·8	56·3
	0·753	9·68	6·83
III. Schwach alkalisch mit rotbraunen Niederschlägen .	1·57	0·92	738·1
IV. Stark alkalisch-homogen		äusserst schnell	

[1]) Auf Grund der durch die Tabelle 5 wiedergegebenen Konstanz des Verhältnisses $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ besonders für gleiche Werte von $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ bei verschiedenen Werten von C_{Fe} sind diese Werte aus Versuchen mit anderer Eisengesamtkonzentration (0·00446—0·083) extrapoliert.

Mit dem weiteren Zusatz von Alkali anstatt noch schneller zu verlaufen, fängt die Katalyse in ihrer Geschwindigkeit an, sehr stark abzunehmen und kommt bei einer Alkalikonzentration, die ungefähr 3 Äquivalenten Alkali auf 1 Grammatom Eisen entspricht, beinahe zum Stillstand. Bei weiterem Zusatz von Alkali setzt aber wieder und zwar die sehr starke heterogene katalytische Zersetzung ein, die dann in stark alkalischer Lösung wieder zu einer homogenen, äusserst schnell verlaufenden Katalyse wird.

Diese Übersicht ist in der Tabelle 14 wiedergegeben.

10. Die eigentlich katalytisch wirksame Form des Eisens und die Frage nach der Homogenität bzw. Heterogenität der Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Wenn es nach den Ergebnissen des ersten und zweiten Teiles der beschriebenen Wasserstoffsuperoxydkatalyse ziemlich plausibel erscheint, dass das katalytische Agens jedenfalls in der Lösung seinen Sitz hat, und dass die in dem sauren Gebiete von uns und auch von Bertalan[1]) festgestellte direkte Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Eisenionkonzentration und umgekehrte mit der Säurekonzentration es sehr wahrscheinlich macht, dass eben die Eisenionen das katalytische Agens darstellen, so könnte doch andererseits nach den Ergebnissen des dritten Teiles, d. h. mit dem rotbraunen Niederschlag, die Vermutung naheliegen, dass auch in den genannten stark- und schwachsauren Gebieten das sich wegen der Hydrolyse auch in winzigen Mengen bildende und in der Lösung verbleibende kolloidale Eisenhydroxyd das Wasserstoffsuperoxyd heterogen katalysiert, wobei seine Menge in saurem Gebiete derselben Abhängigkeit von der Eisenkonzentration und der Konzentration der Säure wie die Konzentration der Eisenionen unterliegen würde.

In dieser für die Klärung der Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds so wichtigen Frage sind wir auf Grund unserer Erfahrung zu dem Schlusse gekommen, dass unsere Katalyse in der Tat homogener Natur ist und durch die Eisenionen bewirkt wird. Zu diesem Schlusse haben uns ausser den in stark saurem Gebiete festgestellten Gesetzmässigkeiten auch die von uns bei anderer Azidität bzw. Alkalinität der Wasserstoffsuperoxydkatalyse beschriebenen Erscheinungen geführt.

Es sind schon oben in dem Gebiete der gelben Niederschläge die dort beobachteten Alterungserscheinungen der Reaktionsgemische und

[1]) Bertalan, Duclaux, Bohnson, S. 162.

auch der hemmende Einfluss der gelben Niederschläge dahin zusammengefasst worden, dass diese Erscheinungen am plausibelsten durch die Annahme erklärt werden können, dass die Katalyse des H_2O_2 selbst auch hier in Gegenwart des gelben Niederschlages in der homogenen Lösung durch die Eisenionen bewirkt wird. Auch die beinahe vollständige Unwirksamkeit des gelben Niederschlages, welcher ja alles, was das H_2O_2 heterogen hätte katalysieren können, in sich enthält, trägt zu dieser Annahme seinerseits bei[1]).

Im Widerspruch mit dieser Annahme scheint nun die in dem schwach alkalischen Gebiete beschriebene sehr stark katalytische Wirksamkeit der rotbraunen Niederschläge zu stehen, wo ja die Katalyse schon augenfällig heterogen verläuft.

Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist, und dass diese im ganzen zweifellos heterogene Katalyse letzten Endes durch die intermediäre Auflösung des Eisenhydroxyds in der flüssigen Phase, d. h. homogen in wässeriger Lösung, verläuft.

Wie schon beschrieben, ist die Auflösung des Eisenhydroxyds in alkalischer H_2O_2-Lösung mit äusserst starker katalytischer Zersetzung desselben verbunden, und es bleibt die aufgelöste Eisenhydroxydmenge nur so lange in der strohgelben Lösung bestehen, bis die H_2O_2-Konzentration unter ein bestimmtes Minimum sinkt, wobei dann das Eisenhydroxyd wieder als rotbrauner Niederschlag zurück ausfällt. Durch immer neuen Zusatz von H_2O_2 lässt sich die Auflösung und das Herausfallen von Eisenhydroxyd beliebig oft wiederholen.

Auf Grund dieser experimentellen Tatsachen lässt sich nun das Bild über die heterogene Katalyse des H_2O_2 durch Eisenhydroxyd in alkalischen Lösungen folgendermassen bauen.

Es spielen sich die intermediäre Auflösung und das Ausfallen von Eisenhydroxyd in Gegenwart von Alkali und H_2O_2 in dem Masse und mit der Geschwindigkeit ab, wie die H_2O_2-Moleküle aus dem Innern der Lösung zu der Oberfläche des Niederschlages nachdiffundieren, wobei die eigentliche katalytische Zersetzung des H_2O_2 in der Zersetzung der sich bildenden löslichen Eisenperoxydverbindungen besteht und letzten Endes in der flüssigen Phase homogen verläuft.

[1]) Es ist übrigens von Freundlich und Wosnessensky bei ihrer Arbeit über kolloidales, durch Einwirkung von H_2O_2 auf Eisencarbonyl hergestellte Eisenhydroxyd [Kolloidzeitschr. **33**, 222—227 (1923)] beobachtet worden, dass das elektrolytfreie kolloidale Eisenhydroxyd das überschüssige neutrale H_2O_2 nicht merklich zersetzt. Nach liebenswürdiger mündlicher Erklärung von Herrn Prof. Dr. H. Freundlich.

Von diesem Standpunkte aus wird auch die katalytische Unwirksamkeit der gelben Niederschläge von basischem Eisensulfat erklärlich, denn es fehlen hier eben die für das Zustandekommen der intermediären Auflösung des Katalysators und für die homogene Katalyse des H_2O_2 nötigen OH'-Ionen, und es wird die Katalyse unter Übergang des gelben Niederschlages des basischen Eisensulfats in den rotbraunen des Eisenhydroxyds bewerkstelligt, sobald man das nötige Alkali zusetzt[1]). Die bei rotbraunen Niederschlägen beobachteten Alterungserscheinungen lassen sich jetzt auch leicht auf die Erschwerung ihrer Auflösung wegen der Koagulation zurückführen.

Wir haben hier also einen typischen Fall der heterogenen Katalyse, bei welcher die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses durch die Nachdiffusion der Substratmoleküle zu der Oberfläche des Katalysators bestimmt wird, aber die eigentliche katalytische Reaktion selbst schliesslich in der flüssigen Phase durch intermediäre Bildung eines löslichen Zwischenproduktes mit unverhältnismässig grosser Geschwindigkeit vor sich geht.

Und so kommen wir zu dem bemerkenswerten Resultat, dass die katalytische H_2O_2-Zersetzung durch die Eisensalze in dem ganzen Intervall von stark sauren bis stark alkalischen Lösungen, so verschieden sie auch äusserlich aussieht, höchstwahrscheinlich nach dem gleichen Schema, wenn auch vielleicht durch mehrere Zwischenprodukte, durch die Eisenionen in der homogenen Lösung bewirkt und durch die OH'-Ionen stark beschleunigt wird.

11. Über den Reaktionsmechanismus.

Was nun den eigentlichen Reaktionsmechanismus bei der beschriebenen H_2O_2-Katalyse durch Eisensalze und die sich dabei bildenden Zwischenprodukte anbelangt, so sind seinerzeit von Manchot und Wilhelms[2]) die Verhältnisse bei der induktiven Oxydation der Eisenoxydulsalze als denjenigen dem Eisenpentoxyd entsprechend gefunden and andererseits speziell in stark alkalischen Lösungen die Bildung von Ferraten von Fischer und Brieger u. a.[3]) wahrscheinlich gemacht worden.

---

[1]) Diese Übergangserscheinungen zwischen gelben und rotbraunen Niederschlägen sind von uns experimentell und speziell im Zusammenhang mit der Katalyse untersucht worden; wir verzichten hier wegen Platzmangel auf ihre Beschreibung.

[2]) Loc. cit. S. 162 und 166.

[3]) H. W. Fischer und E. Brieger, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 582 (1912). Vgl. auch die auf der S. 162 zitierten Arbeiten.

Ob nun bei unserer H_2O_2-Katalyse eben diese oder andere Zwischenprodukte in der Katalyse selbst tatsächlich fungieren, ist auf gewöhnlichem Wege nicht experimentell endgültig zu entscheiden. Wir wollen deswegen von der theoretischen Besprechung der allermöglichen Wege dieser katalytischen Reaktion absehen und uns nur auf die kurze zusammenfassende Darstellung derjenigen von uns experimentell beobachteten Gesetzmässigkeiten und Verhältnisse beschränken, welche zu der Erklärung der Katalyse eventuell beitragen könnten.

In dem Kapitel über die Katalyse des H_2O_2 in saurer Lösung ist besonders durch die von uns angewandte Methode der Untersuchung der wiederholten Wirkung bewiesen worden, dass unsere Katalyse eine echte ideale Katalyse darstellt.

Ihr ziemlich einfacher kinetischer Verlauf entspricht ungefähr dem Gesetze erster Ordnung, aber nicht genau, indem die Geschwindigkeitskonstante einen deutlichen Gang aufweist.

Der sich immer wiederholende regelmässige Gang der Konstanten besteht im sauren Gebiete in allmählichem Ansteigen während der ganzen katalytischen Reaktion bis zu einem Maximum, welches ganz am Ende der Reaktion bei sehr kleinen Konzentrationen des H_2O_2 liegt, wonach dann die Konstante mehr oder weniger abfällt, und je grösser die Säurekonzentration ist, desto stärker ausgeprägt ist dieses bemerkenswerte Ansteigen der Konstanten.

Wenn der Abfall der Konstanten wegen der Kleinheit der H_2O_2-Konzentration am Ende der Reaktion und der dadurch bedingten Ungenauigkeit der Messungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, ist das Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante während der ganzen Reaktion eine höchst regelmässige Erscheinung und zeigt, dass der kinetische Verlauf unserer Katalyse tatsächlich nicht nach der gewöhnlichen Gleichung erster Ordnung, sondern nach irgendwelcher anderen komplizierteren Gleichung verläuft.

Dieselbe Regelmässigkeit bleibt in saurem Gebiete sowohl bei wiederholter Wirkung des Katalysators, wie auch bei stark variierter Anfangskonzentration des H_2O_2 bestehen und bei gegebener Konzentration des Katalysators und der Säure entspricht jedem Werte der H_2O_2-Konzentration ein ganz bestimmter Wert der Geschwindigkeitskonstante, vollständig unabhängig von der Anfangskonzentration des H_2O_2 und der ganzen Vorgeschichte der Katalyse.

Eine solche Gesetzmässigkeit führt, wie von Spitalsky bei der Chromsäurekatalyse des H_2O_2 auseinandergesetzt wurde, zu der Annahme, dass alle Änderungen in dem Zustande des Katalysators, die

im Verlaufe der katalytischen Reaktion überhaupt Platz haben können, solcher reversibler Natur sind, und dass die Bildung der Zwischenprodukte, deren unumkehrbare Zersetzung zu der Bildung der Reaktionsprodukte (in diesem Falle Wasser und Sauerstoff) führt, einen vollständig umkehrbaren, momentan verlaufenden Prozess darstellt, so dass in jedem Moment die Konzentration des sich bildenden unbeständigen Zwischenproduktes und folglich die derselben proportionale Geschwindigkeit seiner Zersetzung bei gegebener Konzentration des Katalysators und der Säure ausschliesslich durch die in diesem Moment herrschende Konzentration des H_2O_2 eindeutig bestimmt ist.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse in jedem Moment im engen Zusammenhange mit der jeweiligen Konzentration des sich bildenden Zwischenproduktes steht, kann man bei der beschriebenen Eisenkatalyse des H_2O_2 schon aus den Farbenänderungen der Reaktionslösung während der Katalyse ersehen. Die vor dem Zusatz des H_2O_2 nur äusserst schwach gelbliche sehr verdünnte Lösung der Eisensalze färbt sich nämlich nach dem Zusatz von H_2O_2 momentan mehr oder weniger intensiv braunrot.

Die Intensität dieser Färbung ist desto grösser, je grösser die Konzentration des Eisens und des H_2O_2, und je kleiner die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist. Während der weiteren Katalyse nimmt die Intensität der Färbung allmählich ab bis Ende der Reaktion, wo die Lösung wieder schwach gelblich wird.

Auch der Einfluss der $H^{\cdot}$- bzw. $OH^{\cdot}$-Ionen äussert sich nicht nur in der Hemmung bzw. Beschleunigung der Katalyse, sondern auch in der Änderung der Reaktionsordnung selbst.

Es hängt dies offenbar davon ab, dass die $H^{\cdot}$ bzw. $OH^{\cdot}$-Ionen in dem umkehrbaren Prozess der Zwischenproduktbildung ihren Teil nehmen, wenn sie andererseits auch den Grad der Unbeständigkeit der Zwischenprodukte, d. h. die Geschwindigkeit ihrer unumkehrbaren Zersetzung ebenso beeinflussen können.

Wir hoffen im weiteren auf diese für die Klärung der Katalyse sehr wichtigen Verhältnisse näher eingehen zu können.

12. Zusammenfassung.

1. Es wurde die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensulfat im ganzen Intervall von stark sauren bis stark alkalischen Lösungen untersucht.

2. Es wurde die Möglichkeit der Koexistenz der Ferroionen und des Wasserstoffsuperoxyds in der Lösung untersucht und im Gegensatz

zu diesbezüglichen Resultaten von Manchot und Wilhelms und zu den Verhältnissen bei komplexen Salzen der Eisencyanwasserstoffsäuren negativ gefunden. Dadurch wurde auch die Annahme von Bertalan über die die Katalyse vermittelnde Rolle des Ferro-Ferri-Überganges sehr unwahrscheinlich gemacht.

3. Die Katalyse in sauren Lösungen stellt eine echte Katalyse mit genau reproduzierbarem kinetischen Verlauf auch bei wiederholter Wirkung des Katalysators und unabhängig von der Anfangskonzentration des H_2O_2 und sonstiger Vorgeschichte mit einem etwas komplizierterem kinetischen Verlauf als nach der Gleichung erster Ordnung dar.

4. Die gerade Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Eisenionen- und umgekehrte mit der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im Einklang mit dem Befunde von Bertalan, Duclaux und Bohnson wurde festgestellt.

5. In schwach sauren und neutralen Lösungen wird die Katalyse durch hydrolytische Bildung der gelben basischen Niederschläge verwickelt. Die gelben Niederschläge sind selbst katalytisch unwirksam, die verbleibende klare Lösung dagegen in dem Masse katalytisch wirksam, als sie noch Eisenionen neben Hydroxylionen enthält. Die weitere Berührung mit dem Niederschlage wirkt auf die kataytische Fähigkeit der Lösung hemmend, was wahrscheinlich mit den Absorptionserscheinungen und weiterer Koagulation des Niederschlages zusammenhängt.

Dadurch ist gezeigt worden, dass die Katalyse auch hier bei gleichzeitiger Bildung der Niederschläge in der Lösung homogen verläuft.

6. In schwach alkalischen Lösungen bei gleichzeitiger Bildung der rotbraunen Niederschläge des Eisenhydroxyds wurde das umgekehrte Verhalten — Unwirksamkeit der Lösung und sehr starke katalytische Wirkung des Niederschlages — festgestellt. Hier spielen die Alterungserscheinungen eine grosse Rolle und führen schliesslich zum Verschwinden der katalytischen Fähigkeit des Eisenhydroxyds.

7. Die heterogene Katalyse durch Eisenhydroxyd ist an die teilweise intermediäre Auflösung des Niederschlages in Gegenwart von H_2O_2 und Alkali geknüpft, so dass die katalytische Reaktion selbst in der flüssigen Phase homogen verläuft.

8. In stark alkalischen Lösungen findet wieder wie in stark sauren Lösungen eine homogene Katalyse statt, wobei am Ende der Reaktion, wenn die Konzentration des H_2O_2 sehr klein wird, das Eisenhydroxyd als rotbrauner Niederschlag wieder ausfällt.

9. Die Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds scheint somit im ganzen Interwall der Azidität bzw. Alkalinität nach dem gleichen Schema durch Zwischenprodukte unter aktiver Wirkung der Eisen- und Hydroxylionen zu verlaufen.

10. Die Bildung der Zwischenprodukte stellt einen umkehrbaren Prozess dar, und ihre jeweilige Konzentration scheint die Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig zu bestimmen. Speziell in sauren Lösungen ist die Konzentration der Zwischenprodukte an Hand der Farbintensität die Lösung verfolgbar, welche mit dem Fortschreiten der katalytischen Reaktion parallel abnimmt.

Das Verhalten von aktivem Wasserstoff.

Von

K. F. Bonhoeffer.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 24.)

Im Jahre 1922 ist Wood[1]) in einer zu spektroskopischen Zwecken unternommenen Untersuchung über die Bedingungen des Auftretens des Balmer-Spektrums bei elektrischen Entladungen zu Ergebnissen gelangt, die vom physikalisch-chemischen Standpunkt von prinzipieller Bedeutung sind. Er beabsichtigte, auf experimentellem Wege im Laboratorium die höheren Glieder der Balmer-Serie zu erzeugen, die uns sonst nur aus den Spektren der Fixsterne bekannt sind. Ausgehend von der von Bohr stammenden Vorstellung, dass bei den Laboratoriumsversuchen für die Ausbildung höherer Anregungszustände des Atoms im allgemeinen nicht der genügende Raum zur Verfügung stände, wählte er extrem grosse Entladungsröhren und niedrige Drucke, fand aber, dass darin nicht die wesentliche Ursache zu erblicken sei. Vielmehr kam er auf Grund seiner Beobachtungen im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen: Das bei der Entladung im Geissler-Rohr auftretende Spektrum der positiven Säule ist im allgemeinen ein Gemisch von Balmer- und Viellinienspektrum. Das Balmer-Spektrum gehört dem Atom, das Viellinienspektrum dem Molekül des Wasserstoffs an. Das Intensitätsverhältnis der beiden Spektren ist nach Wood einfach durch den im stationären Zustand sich ausbildenden Gehalt an freien

[1]) Phil. Mag. [6] **42**, 729 (1921); [6] **44**, 538 (1922); Proc. Roy. Soc. A. **97**, 455 (1921); **102**, 1 (1922).

Wasserstoffatomen bestimmt. So erklärt sich z. B. in einfachster Weise das Anwachsen des Quotienten

$$\frac{\text{Intensität des Balmer-Spektrums}}{\text{Intensität des Viellinienspektrums}}$$

mit steigender Stromstärke. Auf das Intensitätsverhältnis und somit auch die Konzentration der *H*-Atome ist die Beschaffenheit der Wände des Entladungsrohres von grossem Einfluss. Z. B. tritt in der Nähe der Aluminiumelektroden das Viellinienspektrum bevorzugt auf. Das bedeutet nach Wood, dass die Aluminiumoberfläche die Rückvereinigung der *H*-Atome katalysiert und so deren Konzentration herabdrückt. Dasselbe zeigt ein in die Entladung eingeführter Wolfram-Draht. In seiner Umgebung tritt das Viellinienspektrum auf. Gleichzeitig kann man dabei unter geeigneten Bedingungen beobachten, wie er unter dem Einfluss der bei der Rekombination der Atome frei werdenden Wärme ins Glühen gerät. Es zeigt sich weiterhin, dass den freien Atomen eine gewisse Lebensdauer zukommt und sie sich aus der Entladungsbahn abpumpen lassen. Noch in 5 cm Entfernung von der Entladung tritt der Glüheffekt des Wolfram-Drahtes auf. Die bekannte günstige Wirkung des Wasserdampfes oder Sauerstoffs auf das Balmerspektrum wird durch eine katalytische Vergiftung der sonst immer etwas katalysierenden Glaswände zurückgeführt. Diese Annahme ist nicht ad hoc gemacht, sondern steht im Einklang mit Erfahrungen, die Langmuir[1]) bei seinen Arbeiten über die Wasserstoffdissoziation an heissen Wolfram-Drähten gesammelt hat, wie überhaupt im allgemeinen Woods Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit Langmuirs Resultaten stehen. Auf die einzelnen weiteren interessanten Feststellungen Woods einzugehen, ist hier nicht der Ort, und es muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es gelingt ihm jedenfalls, unter möglichstem Ausschluss aller katalytischen Effekte Bedingungen zu erzielen, in denen er wesentlich nur das Balmer-Spektrum erhält und er gelangt zu der Behauptung — allerdings ohne nähere Begründung — fast rein atomaren Wasserstoff vor sich zu haben.

Im allgemeinen muss gesagt werden, dass die ganze Woodsche Theorie ihre wesentliche Stütze dadurch erhält, dass sie gestattet, sehr viele auf den ersten Blick anscheinend zusammenhanglose Einzelbeobachtungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt aufzufassen, dagegen fehlt wohl noch ein absolut zwingender Beweis für die Existenz von freien Atomen in grosser Konzentration, wie ihn etwa eine Licht-

[1]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).

absorptionsmessung im äussersten Ultraviolett oder eine Dichtebestimmung des Gases liefern würde.

Entsprechend den besonders von J. Franck entwickelten Vorstellungen ist eine starke Emission des Balmer-Spektrums durchaus möglich, ohne dass freie Atome sich in grösserer Konzentration vorfinden. Die Emission kommt dann so zustande, dass primär durch Elektronenstoss ein Molekül angeregt wird, und dies dann weiterhin bei Zusammenstössen in ein normales und ein angeregtes *H*-Atom zerfällt. Dies emittiert das Atomspektrum, reichert sich aber nicht zu hohen Konzentrationen an, da es sofort rekombiniert. Solche Fälle von Emissionen sind ausführlich von V. v. Keussler[1]) diskutiert. Als Träger der Aktivität müssten dann andere stabilisierte Formen des Wasserstoffs angenommen werden.

Die in der vorliegenden Mitteilung angegebenen Ergebnisse scheinen mir aber ebenso wie die Ergebnisse von Wood sich in einfacherer Weise durch die von diesem vorgeschlagene Vorstellung erklären zu lassen, bei der man in der aktiven Form im wesentlichen freie Atome erblickt.

Etwa gleichzeitig mit Wood, aber ohne gegenseitige Bezugnahme ist von Wendt und Landauer[2]) eine Arbeit über aktiven Wasserstoff ausgeführt worden, und zwar kommen diese Forscher zu dem Resultat, H_3 als Träger der Aktivität anzunehmen. Die Konzentrationen des aktiven Produktes sind aber sehr niedrig, sie betragen bei guten Ausbeuten etwa $^1/_{10}$ pro Mille. Die Versuche sind durchweg mit erheblich höherem Drucke angestellt worden, meist bei Atmosphärendruck in stiller Entladung im Ozonisator. Es ist in diesen Ergebnissen kein direkter Widerspruch mit der Woodschen Annahme von freien Atomen zu sehen. Der Unterschied des Druckes bei beiden Untersuchungen ermöglicht die verbindende Vorstellung, dass die Atome bei geringer Gasdichte, bei höherer aber ihr Anlagerungsprodukt an Moleküle H_3 auftreten.

Die vorliegende Untersuchung kennzeichnet den Woodschen Wasserstoff durch sein chemisches Verhalten, seine katalytische Rückbildung, seine Konzentration und Lebensdauer.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der von Wood, nur dass sie im einzelnen an die speziellen (z. B. chemischen) Zwecke der Arbeit

[1]) Zeitschr. f. Physik **14**, 19 (1923).

[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 930 (1920); **44**, 510 (1922).

angepasst ist. Das Entladungsrohr E besteht aus einem etwa 2 m langen (zur Platzersparnis S-förmig gewundenen) 2 cm weiten Rohr aus gewöhnlichem Thüringer Glas. Die zylinderförmigen Elektroden aus $^1/_2$ mm starkem Aluminiumblech sind an beiden Enden in Erweiterungen des Rohres angebracht und mit Platindrahtzuführung eingeschmolzen. Die Kathode ist für das Arbeiten mit Gleichstrom 100 qcm gross gewählt. Das Rohr hält dann bei den in Frage kommenden Drucken Stromstärken bis zu 0·4 Amp. gut aus. Der Wasserstoff wurde meistens elektrolytisch aus Natronlauge mit Nickelelektroden entwickelt, und durch Glaskapillaren oder durch ein Regulierventil aus Metall der

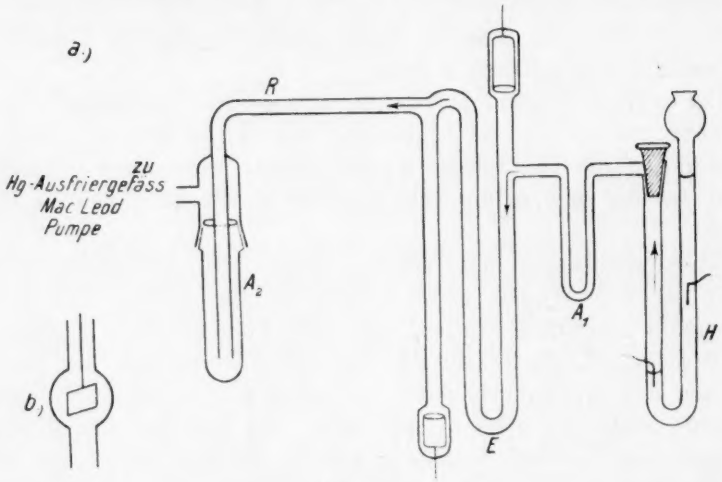


Fig. 1.

Druck reguliert. Zum Trocknen wurde eventuell ein zwischen Entladungsrohr E und Elektrolysierapparat H befindliches Ausfriergefäss A_1 mit flüssiger Luft gekühlt. Bisweilen wurde auch ein in einer Wasserstoffatmosphäre glühendes Palladiumröhrchen zum Einlassen von Wasserstoff benutzt. Der Elektrolytwasserstoff enthielt neben Wasserdampf noch etwas Sauerstoff (zum Vergiften der Glaswände). Der Wasserstoff strömte unter vermindertem Drucke (etwa 0·1 bis 1 mm Hg) entweder durch das ganze Entladungsrohr oder wird in der Mitte des Rohres, wo seine Aktivität wegen der Entfernung von den Elektroden am höchsten ist, abgenommen und strömte von dort durch einen ebenfalls 2 cm weiten, etwa 40 cm langen Ansatz R zur Pumpe. Zwischen Pumpe und Entladungsrohr ist ein McLeod-Manometer und ein Ausfriergefäss A_2 für die Reaktionsprodukte und eines für die Quecksilber-

dämpfe angebracht. In dem Raume R und den nach der Pumpe zu anschliessenden Teilen wurden die Versuche mit dem aktiven Wasserstoff vorgenommen, soweit die Verhältnisse ausserhalb der Entladungsbahn studiert wurden. Er war je nach der Art derselben von verschiedener Form, z. B. zu einer Kugel von 8 cm Durchmesser erweitert bei den unten beschriebenen Versuchen mit dem Radiometer. Wood hat die Drucke, bei denen er gearbeitet hat, nicht direkt gemessen, sondern statt ihrer die Grösse des Crookesschen Dunkelraumes angegeben. Die oben angegebene Apparatur gestattet nur die Druckablesung mit Mc Leod-Manometer bei ruhendem Gase, während bei strömendem Gase zwischen der Ansatzstelle des McLeods und dem Entladungsrohr erhebliches Druckgefälle herrscht. Es liessen sich aber genügend genaue Messungen machen, indem durch gleichzeitiges Abstellen des Zustromes und der Pumpe das Gas in Ruhe kam und dann mit dem evakuierten McLeod verbunden wurde. Das Volumen des McLeods war klein gegen das des Entladungsrohres und wurde durch Korrektion berücksichtigt. Hähne und Schliffe waren mit Ramsay-Fett geschmiert, da es sich zeigte, dass dieses die Versuche nicht beeinträchtigte.

Eine kombinierte Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionspumpe aus Quarz (Modell Hopf) wurde zum Evakuieren benutzt. Bei den letzten Versuchen stand die neue Gaede-Diffusionspumpe ganz aus Stahl (Leybold) zur Verfügung, die wegen ihrer ausserordentlichen Saugeschwindigkeit grosse Vorteile bot. Mit ihr kann man bequem in $1^1/_2$ m Entfernung von der Entladungsbahn das aktive Gas durch Glüheffekte nachweisen. Als Stromquelle diente anfangs ein Transformator (20000 Volt), dessen primäre Stromstärke gemessen wurde, später ein Aggregat von zwei 5000 Volt Gleichstrommaschinen, deren Stromstärke durch Silitwiderstände und Spannungsänderung variiert und direkt gemessen werden konnte.

Chemisches Verhalten des aktiven Wasserstoffs.

Die chemischen Eigenschaften des aktiven Wasserstoffs sind von Wood nicht untersucht worden. Die Angaben, die Langmuir[1]) über das chemische Verhalten seines an hocherhitzten Wolfram-Drähten erhaltenen Produkts macht, sind ebenfalls nicht sehr eingehend. Im wesentlichen wird die Reduktion des Wolfram-Trioxyds von Platinoxyden beschrieben und die Bildung von Wasser und Phosphorwasserstoff aus Sauerstoff und rotem Phosphor mit an Gasflächen adsorbiertem,

[1]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912).

atomarem Wasserstoff festgestellt. Wendt und Landauer wollen ihr Produkt H_3 als nicht identisch mit dem Langmuirschen Wasserstoff angesehen wissen. Sie erwähnen zahlreiche Reduktionswirkungen desselben; der kleine Gehalt an aktivem Material beschränkte aber die Möglichkeit einer eingehenderen Durcharbeitung.

Um die vorliegenden Verhältnisse aufzuklären, wurde eine systematische Untersuchung der Reduktionsfähigkeit der atomaren Form vorgenommen. Ich habe zunächst gesucht, mir ein ungefähres Bild davon zu machen und habe sein Verhalten zu einfachen anorganischen Verbindungen verfolgt. Es sollen hier über das chemische Reaktionsvermögen der freien Atome einige Angaben gemacht werden. Später soll weiteres eingehenderes Material gebracht werden. Dass die Wirkung nicht auf Ionen zurückgeführt werden kann, wird im Fortgang dieser Mitteilung gezeigt.

Es zeigte sich, dass von den einfachen anorganischen Verbindungen, Oxyden, Sulfiden, Halogeniden eine grosse Zahl reduziert werden. Untersucht wurden nur solche Verbindungen, bei denen der Einfluss der Reaktion leicht kenntlich ist (z. B. an der Farbe). Die Reaktion beginnt meist momentan mit Einschalten des Stromes sichtbar zu werden. Sie bleibt aber bei diesen Stoffen nur auf die oberen Schichten der Substanz beschränkt, besonders da mit fortschreitender Reaktion durch das entstehende Metall die Aktivität zerstört wird. Die folgende Tabelle liefert die Ergebnisse. Ein negatives Zeichen bedeutet keine merkliche Reduktion innerhalb 10 Minuten im Abstand 10 cm von der Entladungsbahn. Es wurde Wechselstrom benutzt; die sekundäre Stromstärke betrug etwa 100 Milliamp.

Zu Metall reduziert +. Unverändert —.

	O	*S*	*Cl*	*Br*	*J*	*F*
Al	—					
Mg	—		—			
Cr^{+++}	—					
Fe^{++}			—			
Co^{++}			—			
Ni^{++}			—			
Zn^{++}	—		—			
Cd^{+}		+	—		+	
Cu^{+++}	+	+	+			+
Cu^{++}	+	+	+			+
Pb^{++}	+		+			
Bi^{+++}	+		+			
Ag^{+}	+		+	+	+	+
Hg^{+}	+	+	+			
Hg^{++}	+		+			

Die Salze der Sauerstoffsäuren, wie Sulfate, Nitrate usw. werden auch reduziert, z. B. Kupfersulfat und Silbernitrat zu Metall. Im allgemeinen sieht man, wie die Verbindungen mit höherer Bildungswärme der Reduktion widerstehen. Man kann aber nicht sagen, dass allgemein die Bildungswärme als Mass für die Widerstandsfähigkeit gesetzt werden kann. So wird z. B. $PbCl_2$ trotz seiner höheren Bildungswärme sehr schnell reduziert, während $FeCl_2$ unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Auch ist ein unmittelbarer Zusammenhang kaum zu erwarten, da ja die Reaktion $PbCl_2 + 2H = Pb + 2HCl$ sicher nicht in einem Akt erfolgt. Wesentlich ist auch das Anion des Salzes, wie sich bei dem verschiedenen Verhalten von Kadmiumjodid und Kadmiumchlorid zeigt.

Weiterhin wurde das Verhalten der Metalloide *S*, *P* und *As* untersucht. Sie liefern alle die entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Qualitativ wurden sie durch Ausfrieren mit flüssiger Luft nachgewiesen. Quantitativ wurde die Gewichtabnahme verfolgt, indem ein kleines Korn gepresster Substanz auf einem Glasteller in den aktiven Wasserstoff eingeführt wurde und danach auf der Kuhlmannschen Mikrowage gewogen wurde. So betrugen z. B. in einer Entfernung von 80 cm von der Entladung die Gewichtsverluste bei einer Gasstromgeschwindigkeit von 3 m pro Sekunde einem Drucke von 0,28 mm und einer Stromstärke im Geissler-Rohr von 200 Milliamp.: *S* 6 mg, *P* 12 mg, *As* 10 mg in 5 Minuten. Die Reaktion erfolgt unter selbständiger Erwärmung.

Bei Phosphor und Arsen und in geringem Masse auch bei Schwefel bilden sich in einigen Minuten während der Reaktion Beschläge der Elemente an den Glaswänden in dem der Entladung abgekehrten Teile des Raumes *R*. Bei Arsen ist es ein schöner Spiegel, bei Phosphor ein gelbbrauner Beschlag, der Farben dünner Blättchen zeigt. Nach der Entladung zu ist er mit scharfem Rande begrenzt, der nach Entfernung der Substanz allmählich zurückweicht, bis schliesslich der ganze Beschlag verzehrt ist. As_2O_3 liefert ebenfalls unter gleichzeitiger Bildung von Arsenwasserstoff einen Arsenspiegel. Der Mechanismus dieses Effektes soll noch untersucht werden. Sicher ist, dass er nicht nur auf gewöhnlicher Verdampfung beruht, vermutlich auf chemischen Zwischenreaktionen.

Von organischen Reaktionen wurde mit Erfolg das Verhalten der Ölsäure untersucht; bringt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit auf einen Glasteller in den Strom des aktiven Wasserstoffs, so überzieht er sich alsbald mit einer Haut. In 5 Minuten erhält man ein Produkt

talgartiger Konsistenz, das als ölsäurehaltige Stearinsäure angesprochen wurde. Es wurde die Jodzahl einer beliebigen (nicht maximal hydrierten) Probe bestimmt. Das Ergebnis berechnet auf 100 g des gehärteten Produktes war eine Aufnahme von nur 34·6 g Jod statt 90·1 g. Um zu sehen, ob die Karboxylgruppe auch angegriffen wird, wurde das Produkt mit alkoholischer Kalilauge mit Phenolphthalein titriert. Es lieferte den gleichen Wert wie Ölsäure. Die Annahme, eine glatte Hydrierung vor sich zu haben, ist also wohl begründet. Hydrierungsversuche mit Zimtsäure misslangen.

Von der Mitteilung der bisher mit Gasen angestellten Versuche sehe ich hier ab, weil sie noch keine Sicherheit gegen den Einwand bieten, dass das hinter dem Entladungsraum in die Gasströmung eingeführte gasförmige Reagens, bei dem benutzten kleinen Drucke von einigen Zehntel Millimeter, durch Diffusion rückwärts in den Entladungsraum gelangt und dort in Reaktion getreten ist.

Katalytische Rückbildung der gewöhnlichen Form.

Metalldrähte im aktiven Wasserstoff.

Die von Wood an Wolframdraht beobachteten und als Katalyse der H-Atome zu H_2-Molekülen gedeuteten Erscheinungen sollten weiter verfolgt werden. So sollte untersucht werden, ob diese Katalyse eine ganz allgemeine Eigenschaft der Metalle ist oder nicht. Aus den Woodschen Versuchen wissen wir darüber nichts. Wendt und Laudauer[1]) gaben an, dass ihr als H_3 angesehener aktiver Wasserstoff, der, wie oben erwähnt, durch stille elektrische Entladung erzeugt ist, durch Berührung mit gewissen Metallen zerstört wird. Sie nennen als katalytisch wirksame Metalle: *Pt*, *Ni*, *Cu*, *Pb*, *Sb*, *Cd* und als unwirksame *Ag*, *Hg*, *Sn*, *Bi*, *Mo*, *Zn*, *Al*.

Es war die Frage, ob hier ähnliche Verhältnisse vorliegen. Zunächst wurde einfach so verfahren, dass verschiedene Metalldrähte oder Stückchen in die Entladungsbahn selbst eingeführt wurden und das Spektrum in der Umgebung beobachtet wurde. Es zeigte sich sofort, dass bei allen bequem zugänglichen Metallen ein Effekt vorhanden war, d. h. dass in der Umgebung das Viellinienspektrum auftritt. Bei den Metallen wie Aluminium und Magnesium, die von einer nicht reduzierbaren Oxydschicht bedeckt sind, beobachtet man erst nach einiger Zeit die Wirkung des reinen Metalles, nachdem die Oxydschicht (wie das Mikroskop zeigt) abgeblättert sind. Andererseits zeigte sich

[1]) Loc. cit.

aber, dass durchaus nicht alle Metalldrähte gleichmässig leicht ins Glühen geraten. Am leichtesten beobachtet man die Erscheinung des Erglühens an Platindrähten, bei höheren Stromdichten auch bei Eisen und an Stücken metallischen Chroms.

Versuche mit metallüberzogenem Thermometer.

Zur Verfolgung der thermischen Effekte bei der katalytischen Rückbildung des Wasserstoffs wurde folgende Methode geeignet gefunden.

Ein kleines Thermometer von etwa 15 cm Länge mit einem Messbereich bis 380° wurde im aktiven Wasserstoff in beliebiger Entfernung von der Entladungsbahn aufgehängt. Es zeigte sich nun, dass seine Temperaturangabe in hohem Masse von dem Zustand der Oberfläche der Thermometerkugel abhängt. Tauchte man dieselbe vor dem Eindringen in den aktiven Gasstrom etwa in eine $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, liess abtropfen und trocknen, so stieg das Thermometer auf etwa 350°, wenn es einige Zentimeter entfernt von der Entladungsbahn eingeführt wurde (Stromstärke 100 Milliamp.), während es sonst bei reiner Kugel auf höchstens 40° stieg. Das Silbernitrat wird natürlich zu Metall reduziert. Auf diese Weise liess sich der thermische Effekt der Bildung gewöhnlichen Wasserstoffs aus dem aktiven bei allen Metallen bequem nachweisen. Ausser den Metallen katalysieren auch viele Salze und besonders Oxyde, wie z. B. die der Erden und Erdalkalien, MgO, CaO, BaO, Al_2O_3, Cr_2O_3 usw.

Schon ausserordentlich kleine Mengen Metall erwiesen sich wirksam und konnten bequem auf diese Weise nachgewiesen werden, z. B. 10^{-8} g Silber; das ist eine Menge, die bei gleichmässiger Verteilung hier weniger als eine Atomschicht auf der Thermometerkugel darstellt. Die Menge des Silbers wurde bestimmt, indem die Thermometerkugel mit Nitratlösungen von wachsender Verdünnung benetzt und die haftende Flüssigkeitsmenge ermittelt wurde.

Diese Thermometermethode wurde nun verwandt, die verschiedenen Metalle auf ihre Wirksamkeit hin zu vergleichen. Um sie unter möglichst gleichen Verhältnissen auf dem Glase in bequemer Weise niederzuschlagen, wurden sie mit den Salzlösungen derselben benetzt und im aktiven Wasserstoff reduziert. Es zeigte sich, dass man gut reproduzierbare Werte auf folgende Weise bekam. Es wurde $^1/_{10}$ norm. Nitratlösung von Pd, Ag, Cu, Pb hergestellt. In diese wurde bis zur selben Höhe die Thermometerkugel getaucht, dann auf Fliesspapier gesetzt und abgesaugt, getrocknet und unter besonderer Vorsicht, ohne die Wände zu infizieren, das Thermometer in die Apparatur eingeführt.

Nach Einschalten des Stromes steigt das Thermometer und kommt im allgemeinen in 2 bis 3 Minuten zu einer wohl definierten, für das Metall charakteristischen Temperatur. Die ersten Einstellungen erfolgen oft unregelmässig, da das Salz zunächst reduziert werden muss. In einer Reihe übereinstimmender Versuche stieg das Thermometer

bei *Pd* auf 340°
„ *Ag* „ 278°
„ *Cu* „ 258°
„ *Pb* „ 142°.

Aus weiteren Versuchen mit Drähten zeigte sich, dass Platin und Palladium etwa gleich, frisch geschmirgelter Wolframdraht etwas schwächer katalysiert. Dann kommt Eisen und Chrom in der Wirkung, so dass die Reihenfolge der Katalysatoren *Pt*, *Pd*, *W*, *Fe*, *Cr*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, *Hg* ist, bei einigen benachbarten Metallen z. B. bei Eisen und Chrom kann die umgekehrte Reihenfolge richtig sein. *Hg* zeigt am Thermometer nur einen ganz geringen Effekt, die Zahl mag ungenannt bleiben, weil sie durch die gleichzeitige Verdampfung stark gefälscht sein kann.

Die Tatsache, dass schon minimale Mengen von Verunreinigungen, wie oben nachgewiesen, den aktiven Wasserstoff zerstören, erschwert natürlich das Arbeiten in hohem Masse. Innerhalb der Entladungsbahn sind sie durch die Veränderung des Spektrums kenntlich, aber auch in dem Raume hinter der Entladung auf dem Wege zur Pumpe lassen sich etwas gröbere Verunreinigungen, die im allgemeinen unsichtbar sind, durch die von aussen fühlbare Erwärmung nachweisen. Solche sind bei grosser Strömungsgeschwindigkeit (einige Meter pro Sekunde) noch auf etwa 2 m Abstand von der Entladung deutlich zu erkennen. Übrigens kann man dabei häufig feststellen, dass das Röhrensystem sich während des Betriebs von selbst reinigt und die Stellen katalytischer Wirksamkeit mit der Zeit immer weiter nach der Pumpe zu wandern.

Der bei der Katalyse auftretende thermische Effekt muss bei den früheren Temperaturmessungen der positiven Säule bei höheren Stromstärken einen wesentlichen Einfluss, vermutlich den ausschlaggebenden, gehabt haben. Im allgemeinen wurden die Temperaturen mit Thermoelementen oder Bolometern gemessen, wo der Effekt natürlich stark bemerkbar sein muss. In der Tat findet man in der Literatur häufig Angaben[1]) über abnorm hohe Temperaturen, die vermutungsweise

[1]) Graetz, Handbuch der Elektrizität III, 812.

meist auf Energieabgabe aufprallender Ionen zurückgeführt werden. Besonders charakteristisch sind die Angaben von Geiger[1]), der unter anderem gelegentlich beobachtete, dass die Temperatur an den Gefässwänden höher als im Innern des Rohres ist. Diese Tatsache musste damals ganz unverständlich erscheinen und stand im Widerspruch mit der Warburgschen[2]) Theorie der positiven Säule, in der die Wirkung der Wand nur als Wärmeableiter gesehen wird. Vom Standpunkt der Woodschen Auffassung aber ist die Tatsache natürlich unter Umständen leicht begreiflich.

Versuche, die auf dem Radiometereffekt beruhen.

Die oben beschriebene Thermometermethode verlangt eine Einstellungszeit von Minuten. Um Veränderungen von kürzerer Dauer zu messen, wurde eine Anordnung gewählt, die fast augenblickliche Einstellung gab und zudem die Thermometermethode an Empfindlichkeit übertraf.

Es wurde ein Deckgläschen (18 × 18 mm) auf beiden Seiten versilbert, dann halbseitig, z. B. rechts vorn und links hinten, das Silber sorgfältig entfernt. An einem Rande wurde ein Glashaken angeschmolzen und an diesem ein Quarzfaden befestigt. Bringt man diese Scheibe irgendwo in den Strom des aktiven Wasserstoffs (Fig. 1b), so gerät sie infolge der auf sie einwirkenden Radiometerkräfte in lebhafte Rotation. An der Silberfläche vereinigen sich die Atome katalytisch zu H_2 und erwärmen diese. Es tritt also der gewöhnliche Crookessche Radiometereffekt auf und man kann diesen zum Bau einer Vorrichtung ganz analog zur Crookesschen Lichtmühle benutzen.

Die Tatsache, dass aus den H-Atomen H_2-Moleküle werden, die wegen ihrer grösseren Masse, wenn sie im Temperaturgleichgewicht ständen, eine geringere Geschwindigkeit haben müssten, würde sich als entgegengesetzter Effekt äussern und dieser wird offenbar völlig von dem aus der Reaktionsenergie stammenden thermischen Effekt, wie auch zu erwarten, verdeckt. Die Drehung erfolgt also in dem Sinne, dass die Silberflächen zurückweichen und die Glasflächen sich vorwärts bewegen.

Hängt das System an einem Quarzfaden, so kommt es durch Torsion zu einer Gleichgewichtslage. Es ist diese Anordnung für relative Konzentrationsmessungen am bequemsten und in Verbindung

[1]) Ann. d. Physik **22**, 973 (1907).
[2]) Wied. Ann. **54**, 265 (1895).

mit Fernrohrablesung und Skala gleichzeitig auch am empfindlichsten. Die Einstellungen sind gut reproduzierbar. Die Methode wurde dazu benutzt, um einige Kurven der Abhängigkeit der Konzentration des aktiven Wasserstoffs von Stromstärke und Sauerstoffgehalt[1]) aufzunehmen. Sie ist brauchbar von mehreren Millimetern *Hg*-Druck bis zu wenigen Tausendsteln, wobei die letztere Grenze durch die schlechte Haltbarkeit der Röhre bei Kathodenstrahlvakuum gegeben ist.

Dabei wurde folgendes beobachtet. Misst man im Raume R bei konstanten Verhältnissen durch kurzes Einschalten desselben Stromes den Ausschlag des Radiometers nach der ballistischen Methode in grösseren Zeitabständen (5 Minuten), so bekommt man stets denselben Ausschlag. Lässt man dagegen nur kürzere Zeit zwischen den einzelnen Ablesungen verstreichen, z. B. eine halbe Minute, so findet man stets steigende Werte. Das Gleiche findet statt, wenn der Strom statt weniger Sekunden längere Zeit (über eine halbe Minute) eingeschaltet ist. Das Radiometer verhält sich, kurz gesagt, so, als ob es durch die Entladung empfindlicher wird und diese erhöhte Empfindlichkeit allmählich nach Aussetzen der Entladung wieder verloren geht. Bei einem Stromdurchgang von etwa 1 Minute bleibt die erhöhte Empfindlichkeit etwa 1 Stunde lang nachweisbar. Sauerstoff oder Luftzutritt vernichten sie. Eine Silberfläche, die längere Zeit an der Luft gewesen ist, besitzt nur sehr wenig Empfindlichkeit. Diese kann durch die beschriebene Behandlung leicht verfünfzigfacht werden. Diese Eigenschaften wurden auch bei anderen Metallen beobachtet.

Zur Deutung der Versuche über die Katalyse.

Die beobachteten thermischen Effekte sind deswegen nicht auf Ionenwirkungen und Rekombination zurückzuführen, weil diese auch bei hohen Stromstärken zu selten sind.

---

[1]) Bei diesen Versuchen ergab sich, dass in reinem Sauerstoff die Drehungsrichtung entgegengesetzt von derjenigen in Wasserstoff ist. Die Silberflächen bewegen sich nach vorn. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das gebildete Ozon oder atomarer Sauerstoff mit der Silberfläche reagiert und so der vom Gas auf die Silberwand übertragene Impuls infolge der Absorption des Sauerstoffs geringer ist als der auf die Glasfläche. Die Reaktion ist gleichzeitig auch an der Schwärzung des Silbers erkennbar. Längerer Verlauf lässt infolge der frei werdenden Reaktionswärme (und dem katalytischen Zerfall des Ozons am Silberoxyd) allmählich den gewöhnlichen Radiometereffekt auftreten und das Vorzeichen des Ausschlags kehrt sich um. Auf weitere Einzelheiten bei diesen Vorgängen kann hier wegen des nur lockeren Zusammenhangs mit dem Thema nicht eingegangen werden.

Schon eine Überschlagsrechnung macht es unwahrscheinlich, dass sie eine wesentliche Wirkung entfalten. Man kann nach Stark[1]) eine obere Grenze für die Konzentration der Ionen angeben, hinter der aber aller Wahrscheinlichkeit nach die wahre Konzentration erheblich zurückbleibt[2]). Man findet so eine Konzentration von mehreren Promillen, die schon in der Entladungsbahn selbst kaum ausreichen dürfte, die thermischen Effekte zu erklären. Die lange Lebensdauer (siehe unten) ausserhalb der Entladungsbahn würde dann nur unter der Annahme zu verstehen sein, dass Ionen entgegengesetzten Vorzeichens viele hundertmal mit sich selbst und mehr als hundertmal mit der Gefässwand zusammenstossen können, ohne zu rekombinieren.

Gegen beträchtliche Ionenkonzentrationen spricht wohl auch die Tatsache, dass das aktive Gas nicht leuchtet.

Es wurden aber, um sicher zu gehen, direkte Messungen mit dem Galvanometer vorgenommen, um die Zahl der Ionen ausserhalb der Entladungsbahn auf dem Wege zur Pumpe zu ermitteln.

Im Abstand von 15 cm von der leuchtenden Entladung wurden in das den aktiven Gasstrom fortführende Rohr zwei Elektroden aus Aluminium (1 qcm grosse Scheiben, gegenüberliegend im Abstand von 2·5 cm) eingeführt. Sie waren über ein Spiegelgalvanometer mit den beiden Polen einer Akkumulatorenbatterie (4—40 Volt) verbunden. Der Kreis war gegen Erde mit Hartgummi sorgfältig isoliert. Ebenfalls war die Erdung der das Geissler-Rohr betreibenden Hochspannungsmaschine aufgehoben. Das an die beiden Elektroden, zwischen denen das aktive Gas passierte, angelegte Potential wurde bei jeder Messung kommutiert. Der Galvanometerstromkreis war gegen Induktionswirkungen des Hauptstromkreises durch ein mit Staniol bekleidetes geerdetes Pappgehäuse geschützt. Es wurden bei einem Druck von 0·095 mm und 100 Milliamp. Stromstärke im Geissler-Rohr folgende Stromstärken im Galvanometerkreis gemessen:

4 Volt	10 Volt	20 Volt	30 Volt	40 Volt
1·0	1·9	2·4	2·9	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Unter der Voraussetzung, dass der Strom bei 40 Volt annähernd den Sättigungsstrom darstellt, ergibt sich, wenn man berücksichtigt, dass pro Sekunde 1·5 Liter bei 0·095 mm an den Elektroden vorbeistreichen, eine Konzentration von $3 \cdot 10^{-6}$ Ionen. Konzentrationen dieser Grössenordnung reichen aber weder hin, die thermischen noch die chemischen Effekte zu erklären.

[1]) Elektrizität in Gasen, S. 265.

[2]) Graetz, Handbuch der Elektrizität, S. 812.

Die vollständige Eliminierung der Ionen aus dem untersuchten Gase wäre natürlich trotzdem wünschenswert, ist aber wegen der Unmöglichkeit Metalle einzuführen schwierig.

Jede Erklärung muss der Tatsache zunächst gerecht werden, dass die Stärke, mit der das Balmer-Spektrum auftritt, mit der Wärmelieferung an einer Kontaktfläche in oder hinter dem Entladungsraum parallel geht.

Ich sehe nicht, welche andere Erklärung diesen Zusammenhang gleich leicht verständlich machte, wie die Annahme, dass im Entladungsgebilde *H*-Atome sich an der Kontaktstelle wieder zu Molekülen vereinigen.

Dabei ist aber zu überlegen, ob denn in der Zeiteinheit genügend viel Atome mit der Kontaktfläche in Berührung kommen, um einen merklichen katalytischen Vereinigungseffekt hervorbringen zu können. Aus der Einsteinschen Formel vom mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{n^2}$ eines Teilchens in einem Medium vom Diffusionskoeffizienten D innerhalb der Zeit t

$$\overline{n^2} = 2D \cdot t$$

ergibt sich, dass in unserm Rohr ein Teilchen etwa 1000mal in der Sekunde bei einem Druck von 0·1 mm an die Wand gelangt. Berechnet man nun, wie häufig es sich trifft, dass gerade zufällig ein zweites Atom gleichzeitig an die Stelle stösst, so geschieht das höchstens bei jedem 10^7 Stoss. Dabei ist der Ansatz gemacht, dass sich das Verhältnis der freien Atome zu der Zahl derer, die sich gerade im Stosszustand befinden, gleich dem Quotienten $\frac{\text{freie Weglänge}}{\text{Molekulardimension}}$ ist. Es würde daher frühestens in etwa 10^4 Sekunden katalytische Rückvereinigung eintreten, d. h. sie ginge viel zu langsam; denn der gewöhnliche Zerfall erfolgt ja schon viel schneller. Es muss also, damit eine Katalyse möglich ist, schon ein Wasserstoffatom an der Oberfläche bereit liegen. Ob wir es als adsorbiert oder in Form eines instabilen Hydrides annehmen, ist mehr eine Frage der Bezeichnungsweise. Der Mechanismus ist der, dass ein aufprallendes *H*-Atom mit einem bereits adsorbierten (kurz gesagt) sich vereinigt, und das gebildete Molekül die feste Fläche im allgemeinen verlässt[1]). Liegt die Sache aber so, dann

[1]) Ich habe die von Wood angegebenen Versuche wiederholt, in denen er zeigt, dass das aktive Gas durch flüssige Luft gekühlte Rohre nicht zu passieren vermag. Es sollte dabei geprüft werden, ob hier infolge der besseren Adsorption von *H*-Atomen bei tiefen Temperaturen die katalytische Wirksamkeit gesteigert ist oder ob es sich, wie man nach Wendt und Landauer denken könnte, um eine direkte Verflüssigung handelt.

ist der Befund verständlich, warum, wie oben beschrieben, die Empfindlichkeit des Radiometereffektes am halbversilberten Deckgläschen durch die Vorbehandlung mit aktivem Wasserstoff erhöht wird. Es bildet sich erst allmählich unter Entfernung einer Sauerstoffhaut die erforderliche Wasserstoffbeladung aus. Sauerstoff vernichtet diese, wohl unter Bildung von Wasser, das von selbst nicht entweicht und stellt die Unempfindlichkeit wieder her. Langmuir[1]) hat nämlich bewiesen, dass adsorbierte *H*-Atome mit Sauerstoff noch bei Temperaturen der flüssigen Luft reagieren. So dürfte die vergiftende Wirkung des Sauerstoffs zu erklären sein.

Die zuvor gegebene einfachste Erklärung der Erscheinungen wird durch diese Ausführungen gegen einen Einwand gedeckt. Unterstützt wird sie durch elektrochemische Erwägungen, die gegen die Vermutung sprechen, dass im Entladungsrohr atomarer Wasserstoff auftritt, der zunächst in H_3 übergeht und darauf durch Kontaktwirkung zu H_2 wird.

Sieht man nämlich die Reihenfolge der Wirksamkeit der Katalysatoren an, so fällt der Parallelismus mit der Überspannungsreihe der Metalle bei der elektrolytischen Entwicklung des Wasserstoffs in die Augen. Die neuesten Messungen der Überspannung von Wasserstoff an Metallen stammen von A. Thiel und Hammerschmidt[2]). Sie liefern folgende Werte in Volt:

$$Pd = 0{\cdot}00000, \quad Pt = 0{\cdot}000002, \quad Ag = 0{\cdot}097, \quad W = 0{\cdot}157,$$
$$Fe = 0{\cdot}175, \quad Cr = 0{\cdot}182, \quad Cu = 0{\cdot}19, \quad Pb = 0{\cdot}402,$$
$$Hg = 0{\cdot}570.$$

Die Übereinstimmung der Reihenfolge ist so gut, wie man sie nur erwarten kann, wenn man bedenkt, dass für beide Effekte nicht nur das Material des Metalles, sondern wesentlich auch die Oberflächenbeschaffenheit massgebend ist. Es ist häufig angenommen worden, dass die hohe Überspannung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse an

---

Das Gas strömte durch ein Ausfriergefäss und reagierte (Abstand 1·20—1·30 m von der Entladung) entweder mit einem Schwefelstückchen oder brachte ein kleines Korn Kontaktsubstanz zum Glühen. Beim Eintauchen des Ausfriergefässes in flüssige Luft, hörte die Schwefelreaktion auf und verlosch das Partikel. Es erwies sich unmöglich, im Ausfriergefäss das aktive Gas in merklichen Mengen anzureichern und durch schnelles Erwärmen zu verdampfen. Das aktive Gas wird also an der gekühlten Wand zerstört und verhält sich genau wie die Langmuirschen freien Atome. Die ganz entsprechende Vorstellung bei Langmuir, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).

[1]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 15 (1922). Hier ist bereits die Möglichkeit eines solchen Parallelismus erwähnt.

Metallen, wie Blei, Quecksilber usw., davon herrührt, dass der Übergang der primär aus den *H*-Ionen entstandenen *H*-Atome nicht unendlich schnell verläuft, sondern etwa unter Bildung intermediärer Hydride so viel Zeit beansprucht, dass er zu einer merklichen Anreicherung von Gebilden hoher freier Reduktionsenergie kommt, die für das zur Abscheidung notwendige höhere Potential verantwortlich zu machen sind. In dem vorliegenden Resultate, dass die Metalle mit niedriger Überspannung grössere katalytische Wirkungen auf die Verwandlung des aktiven Wasserstoffs in die gewöhnliche Form haben, liegt eine starke Stütze für die Auffassung, dass in beiden Fällen der Vorgang in derselben Umwandlung der Wasserstoffatome in Moleküle besteht.

Die grössere Affinität eines Metalles zu oberflächlicher Wasserstoffbindung (Adsorption) bewirkt einerseits eine kleinere freie Reduktionsenergie des Hydrids und somit kleine Überspannung, andererseits eine besser bedeckte Wasserstoffbelegung und somit bessere Gelegenheit zur Katalyse im Gasraum.

Diese Beziehung gewinnt noch ein weiteres Gewicht, wenn wir die oben beschriebenen Erscheinungen der Vorbehandlung auf die katalytische Wirksamkeit mit den Beobachtungen zusammenstellen, die Haber und Russ[1]) über den Einfluss elektrolytischer Vorbehandlung auf das Reduktionsvermögen von Kathoden in Elektrolytlösungen mitgeteilt hat. In beiden Fällen steigt das Reduktionsvermögen durch solche Behandlungsweisen, die als Massnahmen zur Ausbildung einer wohlausgebildeten Schicht atomistischen Wasserstoffs aufgefasst werden können.

Eine neue Unterstützung der Vorstellung gewinnt man, wenn man sich die Zerstäubungsphänomene vergegenwärtigt, die an hochbelasteten Metallkathoden von Bredig und Haber[2]) beobachtet und als vorübergehende Hydridbildung gedeutet worden sind. Von dem hier eingenommenen Standpunkt erscheint diese Hydridbildung als verständliche Folge reichlicher Bildung atomaren Wasserstoffs, und deshalb liegt es nahe auf Zerstäubungserscheinungen auch hier zu achten, wo atomistischer Wasserstoff ausserhalb der Entladungsbahn auf Metallflächen trifft. Man muss in diesem Falle aber besonders darauf acht haben, alle Wirkungen des Ionenstosses auszuschliessen.

Ich habe solche Zerstäubungserscheinungen besonders an Silber sehr schön beobachten können, und glaube, dass alle Ionenstosswirkungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 257 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2741 (1898).

ausgeschlossen waren. Da ich aber eine abschliessende Sicherheit über diesen Punkt nicht gewonnen habe, will ich darauf nicht näher eingehen.

Konzentration des aktiven Wasserstoffs und Lebensdauer.

Die Konzentration der aktiven Form im Gase ist noch unbekannt. Wood gibt allerdings an, unter günstigen Bedingungen so gut wie reinen atomaren Wasserstoff vor sich gehabt zu haben. Er sagt aber nichts Näheres zur Begründung dieser Annahme. Aus den spektroskopischen Befunden ist mit Sicherheit kaum etwas zu schliessen. Ich habe durch folgenden Versuch einen Anhalt zu gewinnen gesucht.

Es wurden zwei gleiche Wolframdrähte (0·1 mm dick, 4·7 cm lang) benutzt. Der eine wurde in die Entladung gebracht, der andere wurde in einem getrennten Glasgefäss, dass mit H_2 von gleichem Druck wie der Entladungsraum gefüllt war, durch eine eigene Stromzuleitung geheizt. Die Stromstärke wurde so reguliert, dass beide mit gleicher Helligkeit glühten.

Die Intensität des Glühens des Drahtes in der Entladung ist unabhängig davon, ob der Draht längs der Stromrichtung orientiert ist oder quer dazu steht. Der Effekt ist also nicht etwa auf Joulesche Stromwärme zurückzuführen. Ausserdem besteht die Glut in nur wenig verringertem Masse noch weit ausserhalb der Entladungsbahn fort, ist also nicht auf den Stoss beschleunigter Ionen zurückzuführen. Vernachlässigt man die Wirkung einer möglicherweise stattfindenden katalysierten Ionenrekombination und führt man somit den ganzen thermischen Effekt rein auf die Wirkung der Atomvereinigung zurück, so lässt sich die Wärmezufuhr, die der Draht in der Entladung erfährt, berechnen. Setzt man die Verbindungswärme ungefähr gleich 80000 cal. und nimmt man an, dass jedes auftreffende Atom rekombiniert, so würden, da

$$n = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} L,$$

wobei n Zahl der pro qcm und Sekunde auftreffenden Moleküle, p der Druck $\left(\frac{\text{dyn}}{\text{qcm}}\right)$, M Molekulargewicht, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, L Loschmidtsche Zahl ist, bei vollständiger Dissoziation etwa 10 g cal. pro Sekunde dem Draht zugeführt. Der auf elektrischem Wege geheizte Vergleichsdraht verbrauchte pro Sekunde etwa 2 g cal.

Danach sind in der Entladungsbahn mindestens 20% freie Atome enthalten.

Dass ein erheblicher Prozentsatz des Wasserstoffs in Form von freien Atomen besteht, wird auch dadurch glaubhaft gemacht, dass die Zahl der pro Zeiteinheit verschwindenden Atome von Phosphor, der hinter der Entladung in den Gasstrom eingeführt wird, von gleicher Grössenordnung ist, wie die Zahl der auf ihn treffenden selbständigen Massenteilchen des Wasserstoffs. Für quantitative Bestimmungen ist die chemische Methode noch nicht benutzbar, da einerseits Verdampfung und andere Einflüsse einen erheblichen Gewichtsverlust verursachen können, andererseits nicht jedes auftreffende Atom zu reagieren braucht, sondern die Stoffe nebenbei noch katalytisch die Aktivität zerstören können.

Sowohl mit der chemischen als auch mit auf Katalyse beruhenden Radiometermethode wurde aber in übereinstimmenden Ergebnissen festgestellt, dass bei den gewöhnlichen Stromstärken (50—500 Milliamp.) die Konzentration im stationären Zustand noch von der Stromstärke abhängt, wenn auch bei hohen in beträchtlich geringerem Masse als bei niedrigeren Stromstärken.

Aus der Tatsache, dass die freien Atome in merklicher Konzentration vorhanden sind, folgt ohne weiteres, dass zwei freie *H*-Atome, wenn sie zusammenstossen, kein Molekül bilden. Andernfalls müsste die Konzentration verschwindend klein sein. Das sieht man leicht ein, wenn man z. B. die maximale Zertrümmerungsgeschwindigkeit der Moleküle aus der Energie, die in die Entladung gesteckt wird, (etwa 1 Watt pro cm positive Säule) abschätzt.

Wood hat aus optischen Beobachtungen geschlossen, dass etwa $^1/_5$ Sekunde verstreicht, bis die Moleküle im wesentlichen zurückgebildet sind. Mir schien es wichtig, festzustellen, ob das mit der Abklingungsgeschwindigkeit übereinstimmt, die man bei grosser Strömungsgeschwindigkeit hinter der Entladung in einem von katalysierender Substanz möglichst freien Rohr beobachtet. Dazu wurde einerseits die konstante Strömungsgeschwindigkeit gemessen, in dem unter Ausschalten des wasserstoffentwickelnden Stromes die pro Sekunde abgepumpte Menge Wasserstoffs in ccm bestimmt wurde. Andererseits wurde mit einem mit Schwefel überzogenen Glaskügelchen, das in diesem Rohre in verschiedenen Abständen von der Entladung aufgehängt wurde, durch Wägung des Konzentrationsabfalls verfolgt. Bei einem Drucke von 0·5 mm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/Sek. ergaben sich die Gewichtsverluste pro Minute

Abstand von dem Rande der Entladungsbahn:

1·5 cm	10 cm	20 cm	30 cm
3·2 mg	1·6 mg	0·9 mg	0·4 mg.

Das heisst, dass etwa in $^1/_3$ Sekunde die Aktivität auf die Hälfte sank. Dieser Versuch liefert aber nur die Grössenordnung der Rückbildungsgeschwindigkeit. Es war mit der bei diesen Versuchen benutzten Pumpe nicht möglich, so hohe Strömungsgeschwindigkeiten zu erzielen, dass der durch Diffusionswirkung verursachte Massentransport, der bei diesen niedrigen Drucken sehr erheblich ist, zu vernachlässigen war.

Um die lange Lebensdauer der *H*-Atome zu verstehen, ist es notwendig, auf eine Arbeit von Herzfeld[1]) hinzuweisen. Früher wurde im allgemeinen angenommen, dass der Zusammenstoss von zwei Atomen, die unter Energieabgabe einer Molekülbildung fähig sind, abgesehen von einem eventuell räumlichen Faktor, der von der Grössenordnung 1 ist, auch zu einer Molekülbildung führt. Fussend auf Überlegungen von Polanyi hat Herzfeld gezeigt, dass diese Annahme zu erheblichen Schwierigkeiten führt. Berechnet man nämlich unter Betrachtung eines dissoziierten Gases im stationären Zustand mit dieser Annahme die Bildungsgeschwindigkeit der Moleküle, so kommt man unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung für die mit der Bildungsenergie behafteten Moleküle zu einer Schätzung für deren Lebensdauer. Sie ergibt sich dabei als so kurz (z. B. 10^{-12} bis 10^{-13} Sekunden), dass Schwierigkeiten entstehen, wohin die Energie abgegeben werden soll, da im allgemeinen Strahlung nicht stattfindet, für einen Stoss aber während dieser Zeit kein Molekül zur Verfügung steht. Danach kann für gewöhnlich ein bimolekularer Stoss nicht zu einer Vereinigung führen. Herzfeld nimmt daher an, dass ein drittes Molekül als Energieakzeptor intervenieren muss.

Die Möglichkeit eines solchen Mechanismus ist bereits von Boltzmann[2]) ins Auge gefasst worden.

Dass nicht entfernt jeder Zusammenstoss erfolgreich ist, erscheint im Sinne der Auffassung von Wood experimentell sichergestellt. Die Frage, ob die Rekombination trimolekular verläuft, ist vielleicht einer Prüfung zugänglich. Die gefundene Grössenordnung der Rückbildungsgeschwindigkeit steht jedenfalls damit in gutem Einklang. Zunächst

[1]) Zeitschr. f. Physik **8**, 132 (1922).
[2]) Boltzmann, Gastheorie II, Leipzig 1912, S. 186.

ist es aber überhaupt noch unsicher, ob die in diesem Falle beobachtete Rückbildung des gewöhnlichen Wasserstoffs eine homogene oder eine Wandreaktion ist.

Zusammenfassung.

Der nach der Methode von Wood erhaltene aktive Wasserstoff wird näher untersucht.

1. Er reduziert eine Reihe von Metalloxyden, Sulfiden, Halogeniden, die aus einer Tabelle zu entnehmen sind, die auch die Gegenfälle anführt, bei denen Reduktion ausbleibt. Der aktive Wasserstoff reduziert Schwefel, Arsen, Phosphor zu den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, worüber auch quantitative Angaben gemacht werden.

Ölsäure wird hydriert.

2. Der aktive Wasserstoff wird durch Katalyse an geeigneten festen Wänden zu gewöhnlichen H_2.

Zur Verfolgung der Katalyse erwies sich ein mit dem zu untersuchenden Material an der Kugel bestrichenes Thermometer geeignet, mit dem der thermische Effekt der Umwandlung beobachtet wurde. Schneller im Ausschlag und zugleich empfindlicher war eine auf dem Radiometereffekt beruhende Anordnung, bei der der Ausschlag eines halbversilberten Flügelrads gemessen wurde, das durch Umwandlungswärme in Drehung geriet.

Es ergab sich:

a) Dass zur Katalyse nur minimale Schichtdicken (etwa eine Atomschicht) notwendig sind.

b) Dass ausser Metallen viele andere Verbindungen, z. B. Oxyde, katalysieren.

c) Dass die katalytische Wirksamkeit der Metalle deutlichen Parallelismus mit der bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftretenden Überspannung zeigt, insofern Metalle mit hoher Überspannung erheblich schwächer katalysieren als solche mit niedrigerer.

d) Dass die katalytische Wirksamkeit der Metalle von der Vorbehandlung abhängt; Vorbehandlung mit aktivem Wasserstoff steigert sie erheblich, Luft oder Sauerstoff machen diese Steigerung rückgängig.

3. Aus der Grösse der thermischen und chemischen Effekte wird die Konzentration des aktiven Wasserstoffes geschätzt. Sie hängt im Bereiche der Messungsmöglichkeit noch von der Stromstärke ab. Die

Grössenordnung der Abklingungsdauer der Aktivität wird mit einer chemischen Methode ermittelt.

4. Es wird ausgeführt, dass die Gesamtheit der mitgeteilten Beobachtungen und die älteren Angaben über denselben Gegenstand ihre Erklärung durch die Woodsche Annahme finden, dass der aktive Wasserstoff atomistischer Wasserstoff ist.

Herrn Geheimrat Haber bin ich für sein dauerndes förderndes Interesse an der Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge zu grösstem Dank verpflichtet.

Absorptionsspektrum und spezifische Wärme des Chlordioxyds.

Von

Hermann Mayer.

(Eingegangen am 22. 7. 24.)

Die Entwicklung der Theorie der Bandenspektren in den letzten Jahren lässt voraussehen, dass die Deutung der Bandenspektren weitgehende Schlüsse auf den Bau der Moleküle und die in ihnen wirkenden Kräfte zulassen wird, ähnlich wie die Deutung der Linienspektren in den Bau der Atome Licht gebracht hat. Die Lehre von den chemischen Verbindungen wäre dann auf eine bessere Grundlage gestellt und dadurch der wissenchaftlichen und über kurz oder lang auch der technischen Chemie ein grosser Dienst geleistet.

Die Theorie der Bandenspektren liegt erst in grossen Zügen vor, das bereits vorhandene genügt aber, um schon jetzt aus einigen Bandenspektren auf Verhältnisse im Molekül Schlüsse zu ziehen, die an den physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Verbindung geprüft werden können. Ein Spektrum, das durch bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten in seiner Struktur zu Schlüssen auf den Molekülbau herausfordert, ist das Absorptionsspektrum des Chlordioxyds.

1. Gesetzmässigkeiten im Chlordioxydspektrum.

Das Absorptionsspektrum des gasförmigen Chlordioxyds hat B. Käbitz[1]) untersucht. Er beobachtete im Blau und Violett 49 nach Rot abschattierte Banden, die bei der angewandten Dispersion nicht in Linien aufgelöst waren. Die oft recht unscharfen Kanten dieser Banden — Zehntel Ångström schon unsicher — mass er mit mög-

[1]) Dissertation, Bonn 1905.

lichster Genauigkeit aus. 27 von ihnen ordnet er dann zu Serien, zwei grösserer Intensität, Hauptserien, von je acht Gliedern und zwei schwächeren Nebenserien von sieben und vier Gliedern (Tabelle 1). Solche Bandkantenserien pflegen dem Deslandresschen Bandkantengesetz zu gehorchen, welches lautet

$$\nu = \nu_0 + an + bn^2. \qquad (1)$$

ν sind die Schwingungszahlen oder die Wellenzahlen der Bandkanten, n die ganzen Zahlen von Null an, ν_0, a und b Konstante. Zur Prüfung dieses Gesetzes bildet man in den Serien die Differenzen der aufeinander folgenden Wellenzahlen. Die in der Reihe dieser Differenzen wiederum gebildeten Differenzen, die zweiten Differenzen, sind bei exakter Gültigkeit des Gesetzes konstant. Käbitz benutzt bei dieser Rechnung die Wellenlängen statt der Wellenzahlen und schliesst aus der mangelnden Konstanz auf Ungültigkeit des Gesetzes, eine Angabe, die seither mehrfach in der Literatur wiederholt worden ist.

Eine Umrechnung auf Wellenzahlen ergibt aber durchaus die Gültigkeit des Deslandresschen Gesetzes. Schon die ersten Differenzen sind angenähert konstant (vgl. Tabelle 1), so dass die zweiten Differenzen sehr klein werden. Sie zeigen keinerlei Gang. Die Abweichungen liegen — bis auf eine Annahme (4249·7 Å), die wohl als Störung zu deuten ist — innerhalb der Fehlergrenze, da einem Messfehler von 1 Ångström in den zweiten Differenzen zwei Abweichungen um 6 und eine um 12 entsprechen. Die Konstanten a und b sind für alle 4 Serien gleich, nämlich $a = 705$ und $b = -2{\cdot}9$. Die Serien folgen also der Beziehung

$$\nu = \nu_0 + 705n - 2{\cdot}9n^2. \qquad (1a)$$

Durch sinngemässe Verwendung dieser Beziehung ergaben sich eine Reihe weiterer Gesetzmässigkeiten. Aus den von Käbitz nicht eingeordneten Kanten liess sich eine 5. Serie zusammenstellen, die 3. Nebenserie der Tabelle 1, die mit ihren 4 Gliedern ebenfalls der obigen Beziehung gehorcht. Auch fanden sich unter ihnen drei Paare von Kanten zusammen, die voneinander denselben Abstand hatten, wie die Glieder der Serien, also möglicherweise zweigliedrige Serien sind, und es wurden noch drei Kanten gefunden, die sich an die von Käbitz gefundenen Serien vorzüglich anschlossen, nämlich je eine an die 1. und 2. Hauptserie und eine an die 2. Nebenserie. Es bleiben somit bisher noch 9 von den 49 Bandkanten ungeordnet zurück.

Es fragt sich nun, ob und welche Zusammenhänge zwischen den einzelnen Serien bestehen. Um solche aufzufinden, muss man die

Tabelle 1. Die Bandkanten im Chlordioxydspektrum.

Serienbezeichnung	Beob. Wellenlänge (Ångström)	Diff.	2. Diff.	Wellenzahl	Diff.	2. Diff.	Ber. Wellenlänge	Beob. — ber.
1. Hauptserie	*4811·0			20786			4811·9	— 0·9
	4654·8	156·2	9·5	21483	697	— 2	4654·6	0·2
	4508·1	146·7	12·0	22182	699	16	4508·6	— 0·5
	4373·4	134·7	11·0	22865	683	17	4372·4	1·0
	4249·7	123·7	0·9	23531	666	—34	4245·2	4·5
	4126·9	122·8	10·6	24231	700	23	4126·4	0·5
	4014·7	112·2	7·4	24908	677	9	4014·8	— 0·1
	3909·9	104·8	6·2	25576	668	6	3910·1	— 0·2
	3811·3	98·6		26238	662		3811·6	— 0·3
2. Hauptserie	4691·7			21314			4692·0	— 0·3
	4542·2	149·5	10·4	22016	702	7	4542·4	— 0·2
	4403·1	139·1	8·8	22711	695	2	4403·2	— 0·1
	4272·8	130·3	9·6	23404	693	13	4273·1	— 0·3
	4152·1	120·7	6·8	24084	680	1	4151·6	0·5
	4038·2	113·9	7·1	24763	679	5	4038·0	0·2
	3931·4	106·8	5·8	25436	674	3	3931·0	0·4
	3830·4	101·0	6·3	26107	671	9	3830·5	— 0·1
	*3735·7	94·7		26769	662		3735·9	— 0·2
1. Nebenserie	4746·4			21069			4751·2	— 4·8
	4594·1	152·3	14·6	21767	698	25	4597·8	— 3·7
	4456·4	137·7	5·3	22440	673	—14	4455·2	1·2
	4324·0	132·4	6·4	23127	687	— 7	4322·2	1·8
	4198·0	126·0	9·7	23821	695	15	4197·9	0·1
	4081·7	116·3	7·4	24500	679	8	4081·6	0·1
	3972·8	108·9		25171	671		3972·4	0·4
2. Nebenserie	*4293·8			23289			4293·6	0·2
	4172·5	121·3	6·7	23967	678	2	4172·1	0·4
	4057·9	114·6	8·0	24643	676	11	4058·0	— 0·1
	3951·3	106·6	4·8	25308	665	— 4	3951·1	0·2
	3849·5	101·8		25977	669		3850·5	— 1·0
*3. Nebenserie	4576·4			21851			4577·9	— 1·5
	4436·1	140·3	8·9	22542	691	3	4435·4	0·7
	4304·7	131·4	7·9	23230	688	1	4302·6	2·1
	4181·2	123·5		23917	687		4178·3	2·9
*Paar A	4756·8			21023				
	4601·6			21732	709			
*Paar B	4698·4			21284				
	4548·0			21987	703			
*Paar C	4227·4			23656				
	4108·8			24338	682			
Bisher nicht geordnet	4600·9			21750				
	4508·8			22179				
	4453·2			22456				
	4449·7			22474				
	4199·6			23812				
	4167·5			23996				
	4158·6			24046				
	4106·8			24350				
	4098·1			24402				

Die mit * bezeichneten Bandkanten sind vom Verf. eingeordnet worden.

Glieder gleicher Ordnungszahl in den Serien bezeichnen können. Eine mathematische Betrachtung des Deslandresschen Gesetzes zeigt, wie dies möglich ist:

$$\begin{aligned} &\text{Serie 1:} \quad \nu = \nu_0 + an + bn^2 \\ &\text{Serie 2:} \quad \nu' = \nu'_0 + an + bn^2 \\ &\overline{\nu - \nu' = \nu_0 - \nu'_0 = \text{const.}} \end{aligned} \tag{2}$$

Die Differenzen aus den Gliedern gleicher Ordnungszahlen sind konstant. Differenzen aus Gliedern ungleicher Ordnungszahlen sind nicht konstant:

$$\begin{aligned} &\text{Serie 1:} \quad \nu = \nu_0 + an + bn^2 \\ &\text{Serie 2:} \quad \nu' = \nu'_0 + am + bm^2, \quad m \gtrless n \\ &\overline{\nu - \nu' = \nu_0 - \nu'_0 + a(n-m) + b(n-m)(n+m)} \\ &\qquad = f(n+m) = \text{inconst.} \end{aligned}$$

Stellt man also die Glieder zweier Serien in verschiedener Weise zusammen, so erhält man nur dann konstante Differenzen, wenn Glieder gleicher Ordnungszahl zusammengefasst waren.

Tabelle 2.

1. Hauptserie	2. Hauptserie	Diff.	1. Hauptserie	2. Hauptserie	Diff.
20786			20786	21314	528
21483	21314	169	21483	22016	533
22182	22016	166	22182	22711	529
22865	22711	154	22865	23404	539
23531	23404	127	23531	24084	553 Störung!
24231	24084	147	24231	24763	532
24908	24763	145	24908	25436	528
25576	25436	140	25576	26107	531
26238	26107	131	26238	26769	531
	26769				

In Tabelle 2 sind die beiden Hauptserien in zweierlei Weise zusammengestellt. Auf der linken Seite stehen die benachbarten Glieder der Serien nebeneinander, welche im Spektrum fast den Eindruck eines Dubletts machen. Die Differenzen sind nicht konstant, also haben die Glieder eines „Dubletts“ verschiedene Ordnungszahlen. Auf der rechten Seite der Tabelle ist jedem Glied der ersten Serie das zum nächsten Dublett gehörige der zweiten Serie zugeteilt. Die Differenz ist konstant. Die beiden ausserhalb der Dubletts gelegenen und deshalb Käbitz als Glieder der Hauptserien entgangenen Kanten passen sich vortrefflich ein. Den 9 Gliedern der 1. Hauptserie entsprechen genau die 9 Glieder der 2.

Die anderen Serien ergaben die beste Konstanz der Differenzen bei den in Tabelle 3 erfolgten Zusammenstellungen.

Tabelle 3.

1. Hauptserie	1. Nebenserie	1. Nebenserie — 1. Hauptserie	2. Nebenserie	1. Hauptserie — 2. Nebenserie	3. Nebenserie	3. Nebenserie — 1. Hauptserie
20786	21069	283			21851	1065
21483	21767	284			22542	1059
22182	22440	258			23230	1048
22865	23127	262			23917	1052
23552 korr.	23821	269	23289	263		
24231	24500	269	23967	264		
24908	25171	263	24643	265		
25576			25308	268		
26238			25977	261		

Die Differenzen gegenüber der 1. Hauptserie sind im Mittel: 531, 268, — 264, 1056, also annähernd ganze Vielfache von 265·5. Alle 5 Serien lassen sich daher ausdrücken durch die Beziehung:

$$\nu = 20782 + 265{\cdot}5\,p + 705\,n - 2{\cdot}9\,n^2 \qquad (3)$$

$p = 0,\ n = 0,\ 1,$ bis 8 ergibt die 1. Hauptserie,
$p = 2,\ n = 0,\ 1,$ bis 8 „ „ 2. „
$p = 1,\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6$ „ „ 1. Nebenserie,
$p = -1,\ n = 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8$ „ „ 2. „
$p = 4,\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3$ „ „ 3. „

Die nach dieser Beziehung berechneten Wellenzahlen ergeben auf Wellenlängen umgerechnet die in Tabelle 1 unter „ber. Wellenlänge" verzeichneten Werte. Wie aus den Differenzen gegenüber den beobachteten Werten zu sehen, ist die Übereinstimmung so gut, dass eine andere Deutung wohl kaum möglich ist.

Die drei Kantenpaare lassen sich bisher noch nicht mit Bestimmtheit einordnen. Immerhin scheinen die Paare A und B mit der ersten Hauptserie verknüpft zu sein durch die Beziehung

$$\nu = 20783 + 249\,q + 705\,n, \qquad (4)$$
$$n = 0,\ 1; \qquad q = 0,\ 1,\ 2.$$

2. Theoretische Betrachtung der gefundenen Gesetzmässigkeiten.

Von der Theorie der Bandenspektren[1]) sei das hier zum Verständnis Nötigste vorausgeschickt. Man nimmt jetzt allgemein an, dass die die einzelnen Banden bildenden zahlreichen Linien der Bandenspektren genau so zustandekommen wie die Linien der Linienspektren,

[1]) Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, sowie die dort angegebene Literatur (Heurlinger, Kratzer, Lenz u. a.).

nämlich durch den Sprung eines Elektrons von einer Bahn auf eine andere, nur dass hier gleichzeitig sich in mannigfacher Weise quantenmässig die Rotations- und die Schwingungstheorie des Moleküls ändert. Es gilt so: $h\nu = h\nu_e + dE_{\text{sch}} + dE_{\text{rot}}$. Die Änderungen der Rotationsenergie dE_{rot} sind im allgemeinen die kleinsten, sie bewirken die Häufung der Linien zu Banden; die der Schwingungsenergie dE_{sch} sind grösser, sie erzeugen die verschiedenen Serien von Banden, die man zu einem Bandensystem zusammenfasst. Der Elektronensprung — einer Linie eines Linienspektrums entsprechend — bewirkt, dass das betreffende System überhaupt ins sichtbare Gebiet fällt.

Der Änderung Null der Rotationsenergie entspricht in jeder Bande die „Nullinie". Sie ist von der Kante der Bande um eine kleine annähernd konstante Strecke entfernt, so dass die für die Nullinie exakt geltenden Gesetze durch Hinzufügung dieser Konstanten angenähert auch für die Kanten gelten. Beim Chlordioxydspektrum sind die Banden noch nicht in Linien aufgelöst worden. Die Rotationsverhältnisse des Moleküls sind uns daher vorläufig verborgen und die Nullinien unbekannt, so dass wir uns fürs erste mit den Kanten begnügen müssen. Dabei ist nach dem Gesagten eine geringere Genauigkeit zu erwarten. Weiterhin bringt die Unkenntnis der Struktur der einzelnen Banden es mit sich, dass die vermeintlichen Bandkanten gar nicht sicher als solche einfacher Banden angesprochen werden können; sie könnten ja auch die Kanten eng liegender Bandengruppen sein[1]). Die Entscheidung kann natürlich erst nach Auflösung der Banden in Linien erfolgen.

Die Änderungen der Schwingungsenergie betragen nach der Theorie für jede Schwingung (h Plancksche Konstante):

$$dE_{\text{sch}} = n'hw' - nhw + x'hn'^2 - xhn^2,$$

wobei n und w die Quanten- bzw. Schwingungszahl der Schwingung — nhw der Energieinhalt — vor dem Elektronensprung und n' und w' nach dem Elektronensprung sind. Es wird also angenommen, dass sich die Schwingungszahl durch den Elektronensprung ändert. n und n' durchlaufen die Werte der ganzen Zahlen von Null an. x und x' sind kleine Korrekturgrössen, in denen zum Ausdruck kommt, wie

[1]) Bestärkt wird dieser Zweifel durch das Vorhandensein äquidistanter Streifen (Abstand etwa 4 Å) in den Banden der zweiten Hauptserie, die Käbitz an einigen Stellen beobachtet hat. Kantengruppen oder -serien von solch kleinem, konstantem Abstande sind allerdings meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Auch spricht der Wert der spezifischen Wärme gegen eine solche Annahme, die Tatsache der Abschattierung der Banden nach rot aber wieder eher dafür.

weit die Schwingung von dem Gesetz der harmonischen Schwingung abweicht. Für die Nullinien der Banden eines Systems gilt demnach bei einer Schwingung im Molekül:

$$\nu_{\text{Nullinie}} = \nu_e + n'w' - nw + x'n'^2 - xn^2 \tag{5}$$

und für die Kanten gilt

$$\nu = \nu_0 + n'w' - nw + x'n'^2 - xn^2,$$

wobei $\nu_e - \nu_0$ die Entfernung Bandkante—Nullinie ist. Diesem Gesetz folgen die Nullinien bzw. Kanten der Cyanbanden des Stickstoffs und andere bei hoher Temperatur erhaltenen Bandensysteme für eine ganze Anzahl n- und n'-Werte. Für Bandenspektren aber, die bei Zimmertemperatur erzeugt werden, sei es durch Absorption oder durch Emission (z. B. Fluoreszenz), vereinfacht sich die Beziehung oft wesentlich. Die Anzahl der Schwingungsquanten n im Gleichgewicht ist nämlich bei Zimmertemperatur für Schwingungszahlen, die grösser als $0{\cdot}2 \cdot 10^{13}$ sind, recht klein. Die Verteilung der Quanten lässt sich unter Voraussetzung der Einsteinschen oder einer anderen Formel für den Abfall der Schwingungsenergie mit der Temperatur und des Maxwellschen Verteilungssatzes berechnen und daraus das Intensitätsverhältnis der Banden vorhersagen. Begnügt man sich zur ersten Annäherung mit einem Mittelwerte für n, so erhält man

$$N_0 \cdot n_{\text{Mittel}} \cdot hw = E = \int_0^T f \cdot dT,$$

wobei N_0 die Avogadrosche Zahl und f die Einsteinsche Funktion ist.

$$n_{\text{Mittel}} = \frac{\int_0^T f \cdot dT}{N_0 \cdot hw}. \tag{6}$$

Da das Integral immer kleiner als RT ist (R Gaskonstante), gilt

$$n_{\text{Mittel}} < \frac{T}{\beta w} \tag{6a}$$

$$\beta = N_0 \frac{h}{R} = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-11}.$$

Für eine Schwingungszahl $w = 10^{13}$ ergibt sich so $n_{\text{Mittel}} < 0{\cdot}6$. Ein sehr grosser Bruchteil aller Moleküle hat also keine Schwingungsenergie. Bei grösseren Schwingungszahlen und Berücksichtigung der Einsteinschen Funktion wird derselbe noch grösser, so dass dann in erster Linie $n = 0$ ist und nur selten der Wert $n = 1$ angetroffen

wird, $n = 2$ schon gar nicht mehr. Wir haben dann eine starke Serie der Gestalt zu erwarten

$$\nu = \nu_0 + n'w' + x'n'^2 \tag{7}$$

und eine sehr schwache Serie

$$\nu = \nu_0 + n'w' + x'n'^2 - hw - x. \tag{7a}$$

Für n', die Schwingungskantenzahl des angeregten Moleküls, sind die ganzen Zahlen von Null an einzusetzen. Die Intensitäten der dadurch gegebenen Banden werden von dem Gesetz der Schwingung bestimmt. Bei streng harmonischer Schwingung und wenn $w = w'$, gilt nach dem Auswahlprinzip $n' - n = \pm 1$. Lange Reihen von $n' - n$ lassen auf stark unharmonische Schwingung schliessen[1]).

Bei Molekülen mit mehreren Schwingungsmöglichkeiten werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter, denn es kann jede Schwingung für sich ihre Energie ändern. Macht man die — nicht unter allen Umständen berechtigt erscheinende — Annahme, dass die Schwingungen sich gegenseitig nicht beeinflussen, so muss man erwarten, dass bei einem Molekül mit drei Schwingungsmöglichkeiten, wie dem Chlordioxydmolekül, jedes der Bandensysteme der Formel gehorcht:

$$\left.\begin{aligned} \nu = \nu_0 &+ n'w' - nw + x'n'^2 - xn^2 \\ &+ n_1'w_1' - n_1w_1 + x_1'n_1'^2 - x_1n_1^2 \\ &+ n_2'w_2' - n_2w_2 + x_2'n_2'^2 - x_2n_2^2 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Bei einigermassen grossen Schwingungszahlen werden für Zimmertemperatur die obigen Vereinfachungen eintreten.

Versuchen wir jetzt, die oben gefundenen Gesetzmässigkeiten mit der Theorie in Einklang zu bringen! Das Deslandressche Bandkantengesetz (1) geht bekanntermassen aus der Beziehung (5) hervor, wenn n oder n' konstant gehalten wird. Es gibt daher zwei gleichberechtigte Möglichkeiten, die durch (5) dargestellten Kanten zu Deslandresschen Serien zusammenzustellen, so z. B. bei den Cyanbanden. Die Konstante a in (1) bedeutet die Schwingungszahl w im nicht angeregten oder w' im angeregten Molekül. Sie ergibt sich hier zu $705{\cdot}3 \cdot 10^{10} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{13}$ Schwingungen pro Sekunde. In (6a) eingesetzt, wird für Zimmertemperatur $n_{\text{Mittel}} < 0{\cdot}3$, bei Benutzung von Einsteins Funktion[2]) und Einsetzen in (6) gleich 0·03. Danach haben 97% aller

[1]) Quantitative Beziehungen gibt W. Lenz, Auswahlprinzip und Intensität in Bandenspektren, Vortrag, gehalten bei der Tagung des nordwestdeutschen Gauvereins der physikalischen Gesellschaft, Braunschweig, Februar 1924.

[2]) Mittels graphischer Integration nach den Figuren in Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten.

Moleküle bei Zimmertemperatur keine Energie in dieser Schwingung und 3% haben ein Energiequantum[1]). Wir müssen daher Gleichung (7) und (7a) statt (6a) in Anwendung bringen. Gleichung (7) stimmt inhaltlich mit (1) vollkommen überein. Die Konstante a ist mit w', der Schwingungszahl des angeregten Moleküls, identisch. Es steht somit fest, dass im angeregten Chlordioxydmolekül eine Schwingung der Schwingungszahl $2{\cdot}1 \cdot 10^{13}$ vorkommt. Aus der beträchtlichen Anzahl der Glieder der Serie und dem Vorhandensein der Konstanten b, die den x' in Gleichung (5) entspricht, geht hervor, dass diese Schwingung stark unharmonisch ist. Ein Energiequantum dieser Schwingung beträgt aufs Mol umgerechnet 2000 Kalorien, dem höchsten Glied der Serie ($n = 8$) entsprechen also 16000 cal. Schwingungsenergie dieser Schwingung pro Mol. Zum Vergleich sei angeführt, dass zum Zerfall des Chlordioxydmoleküls in Chloratom und Sauerstoffmolekül nur 3600 cal. pro Mol erforderlich sind[2]).

Die $n = 1$ entsprechenden Banden wären als Serie wesentlich kleinerer Intensität in der Nähe der Kanten der stärkeren Serie zu erwarten. Es ist dort aber keine schwächere Serie beobachtet, vielleicht nur infolge ihrer geringen Intensität nicht, für die ja höchstens 3% der Intensität der Hauptserie zu erwarten sind.

Es sind nun fünf Deslandressche Serien vorhanden. Die Beziehung, die sie miteinander verknüpft, ist abermals eine Deslandressche. Sie kann, der Gleichung (8) entsprechend, durch die Annahme einer zweiten von der ersten ganz unabhängigen Schwingung im Molekül gedeutet werden.

Die Bezeichnung der Schwingungszahl ist hier aber nicht eindeutig. Setzt man als Schwingungszahl $265{\cdot}5 \cdot 3{\cdot}10^{10} = 0{\cdot}8 \cdot 10^{13}$, so ist gerade die $n = 1$ entsprechende Serie recht schwach und die $n = 2$ entsprechende so stark wie die $n = 0$. Es scheint eher angebracht, $1{\cdot}6 \cdot 10^{13}$ als Schwingungszahl zu nehmen und halbe Quantenzahlen ins Auge zu fassen. Wir hätten dann

$$\nu = 20782 + 531\,p + 705\,n - 2{\cdot}9\,n^2. \qquad (9)$$

$p = 0$ und $p = 1$ gibt für $n = 0$ bis 8 die beiden intensitätsgleichen Hauptserien, $p = {}^1/_2$, $-{}^1/_2$ und 2 gibt die schwächeren Nebenserien. Es fällt auf, dass die zweite Nebenserie ($p = -{}^1/_2$) erst mit der Ordnungszahl vier einsetzt! Eine Abnahme der Schwingungsenergie dieser Schwingung kann danach anscheinend nur erfolgen, wenn gleichzeitig

[1]) Bei grösserer Schwingungszahl im nicht angeregten Molekül noch weniger.

[2]) Nach H. Mayer, Dissertation, Hannover 1924.

die andere Schwingung grössere Energiemengen aufnimmt, eine bisher weder beobachtete noch theoretisch vorauszusehende Erscheinung. Die Ordnungszahl p nimmt nur wenige Werte an. Die zweite Schwingung ist also der harmonischen Schwingung ähnlicher als die erste.

Für die dritte Schwingung fehlt noch jedes Anzeichen (wenn man nicht die etwas ungewisse Beziehung (4) als ein solches ansehen will). Ob sie vielleicht eine sehr kleine Schwingungszahl hat und sich daher bis jetzt in den Banden versteckt, wird sich erst nach genauerem Studium des Spektrums herausstellen.

Die durch Formel (3) gegebenen 34 Banden bilden, wenn die vorgeschlagene Deutung richtig ist, zusammen ein Bandensystem, gehören also zum selben Elektronensprung. Die ihm entsprechende Wellenzahl ist um die Entfernung Kante—Nullinie grösser als 20782. Durch einen solchen Elektronensprung nimmt das Molekül etwa 60000 cal. pro Mol gerechnet auf, eine Energiemenge, die zusammen mit der aufgenommenen Schwingungsenergie fast ausreichen dürfte, um das Molekül in seine Atome zu zersprengen[1]). In welchen Bahnen das springende Elektron sich bewegt, ist eine noch offene Frage, deren Beantwortung weitere Aufklärung des Molekülbaues verspricht. Weder Chlor noch Sauerstoff haben ein ausgezeichnetes Elektron, ihre Spektren weisen sehr zahlreiche Elektronensprünge auf. Man muss annehmen, dass das springende Elektron eines der am weitesten aussen sich bewegenden ist und bei der Bindung der Atome aneinander eine Rolle spielt. Sollte es an einer bestimmten Bindung beteiligt sein, so wird die Schwingungszahl dieser Schwingung bei dem Elektronensprung sich am allermeisten ändern.

3. Bestimmung der spezifischen Wärme des Chlordioxyds.

Die spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Volumen stehen in engem Zusammenhang mit den spektralen Eigenschaften. Sie sind schon von N. Bjerrum[2]) zur Prüfung der aus den ultraroten Spektren sich ergebenden Eigenschaften der Moleküle, insbesondere der Atomschwingungen, benutzt worden. Während nämlich die translatorischen und die rotatorischen Freiheiten bereits bei wenigen Grad absoluter Temperatur für ein Mol aller Gase, ausgenommen Wasserstoff, die

[1]) Dies tritt anscheinend nur selten ein, sonst müsste wohl die Zersetzung des Chlordioxyds im Tageslicht eine wesentlich raschere sein. Eine Bestimmung der photochemischen Ausbeute der Chlordioxydzersetzung wird möglicherweise die Umwandlungsfähigkeit von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergien beleuchten.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 731 (1911).

Energie pro Grad um $\frac{R}{2} = 0{\cdot}993$ cal. erhöhen, tragen die Atomschwingungsfreiheiten erst bei Temperaturen zur Energie bei, die je nach der Schwingszahl etwa bei Zimmertemperatur und höher liegen. Der Beitrag, den diese Freiheiten zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (pro Mol) liefern, wächst mit steigender Temperatur bis auf $R = 1{\cdot}985$ cal. an, und man kann leicht durch Anwendung der von Einstein gegebenen Formel aus der spezifischen Wärme, falls sie genau genug bekannt ist, die Schwingungszahl berechnen. Es hat sich gezeigt, dass chemisch sehr reaktive Gase, z. B. Chlor, langsame, also stark angeregte Atomschwingungen haben, somit eine grosse spezifische Wärme. Bei dem so ausserordentlich reaktionsfähigen Chlordioxyd war daher ein Vergleich von Spektrum, spezifischer Wärme und Reaktionsfähigkeit interessant.

Zur Messung der spezifischen Wärme des Chlordioxyds kam wegen der geringen Spanne zwischen Siedetemperatur (10° C.) und Zersetzungstemperatur (etwa 40°) nur die Kundtsche Staubfigurenmethode in Frage. Sie wurde in der von Behn und Geiger modifizierten Form angewandt[1]). Durch die Erschütterung beim Anreiben und Tönen des Gases konnte Explosion entstehen, trat auch tatsächlich in einem Falle besonders starken Anreibens ein. Als Staub benutzte ich gebeutelten Quarzsand. Das mit dem Chlordioxyd zu füllende „Gasrohr" trug 3 cm vor den zugeschmolzenen Enden dünne Ansatzrohre zum Füllen und Absaugen, die zu Platinventilen nach Bodenstein[2]) führten. Das Chlordioxyd wurde aus Kaliumchlorat und konzentrierter Schwefelsäure unter starkem Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt[3]). Es wurde etwa 10mal in das Gasrohr bis zu Atmosphärendruck eingeführt und wieder mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt. Die Messung wurde dann sofort vorgenommen. Wegen der Zersetzlichkeit des Chlordioxyds schien dies die beste Methode. Leider musste jedesmal nach dem Erhalten von Staubfiguren das Gasrohr abgeschnitten werden, da zur Neuverteilung des Pulvers das Rohr geschüttelt werden musste, die schweren Hähne aber an Ort und Stelle belassen werden mussten. Im Gasrohr entstanden, auch bei geringen angewandten Drucken ($^1/_{10}$ Atm.) die Gaswellen sehr leicht, wie bei allen schweren Gasen; in dem mit Luft gefüllten halb offenen Wellenrohr entstanden die Staubfiguren

[1]) Über Einzelheiten vgl. H. Mayer, Über Chloroxyde, Dissertation, Hannover 1924.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 305 (1913).
[3]) Die Analyse ergab 100% ClO_2, abgesehen von den Analysenfehlern.

schwerer. Nur selten wurden daher durch einmaliges Anreiben in beiden Rohren Figuren erhalten. Es musste meistens nach Ausmessung der Figuren im Gasrohr zur Erzeugung der Figuren im Wellenrohr nochmals angerieben werden, wobei die Figuren im Gasrohr zerstört wurden. Auf konstante Temperatur wurde geachtet. Die Ausmessung der Figuren erfolgte wie bei F. Keutel[1]). Die in einem beliebig herausgegriffenen Fall gemessenen Werte sind folgende:

Gasrohr		Wellenrohr	
Abgelesene Masse cm	Diff.	Abgelesene Masse cm	Diff.
6·92		0·00	
11·19	4·27	7·1	7·1
15·48	4·29	14·08	6·98
19·74	4·26	21·20	7·12
24·08	4·34	28·20	7·0
28·40	4·32	35·35	7·05
32·71	4·31	42·20	6·95
37·08	4·37	49·30	7·1
41·44	4·36	56·30	7·0
54·26	2 · 4·27	Mittel	7·034 cm
58·67	4·41		
62·95	4·28		
67·30	4·35		
71·68	4·38		
75·95	4·27		
80·32	4·37		
84·63	4·31		
87·93	4·30		
93·23	4·30		
Mittel 4·319 cm			

Die am weitesten an den Enden gelegenen Wellenknoten wurden wegen ihrer unregelmässigen Ausbildung nicht berücksichtigt. Aus einer Anzahl solcher Messungen wurde die Schallgeschwindigkeit berechnet. Das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit im Chlordioxyd zu der in Luft bei 20° wurde gefunden bei 1 Atm. Druck zu 0·6148 und bei $^1/_{10}$ Atm. Druck 0·6214. Zur Umrechnung auf die spezifischen Wärmen gilt für ideale Gase:

$$\frac{C_v + R}{C_v} = 1{\cdot}4053 \cdot \frac{M}{28{\cdot}952}\left(\frac{l}{l'}\right)^2. \qquad (10)$$

Für Chlordioxyd von $^1/_{10}$ Atm. Druck kann diese Formel ohne Korrektion verwandt werden, da es bei solch kleinen Drucken als

[1]) Dissertation, Berlin, 1910.

ideales Gas betrachtet werden kann. Es ergab sich so eine spezifische Wärme bei konstantem Volum pro Mol von 7·51. Für nicht ideale Gase hat W. Nernst[1]) Formeln gegeben. Obwohl diese sich auf die gut bewährte D. Berthelotsche Zustandsgleichung stützen, ergeben sie bei Anwendung auf die Messungen der spezifischen Wärme des Kohlendioxyds von Thibaut und Schöler keine Übereinstimmung. Aus meinen Messungen ergibt sich nach diesen Formeln $C_v = 7{\cdot}52$, auf ideales Gas reduziert $C_{v_0} = 7{\cdot}43$. Die kritischen Daten wurden als angenäherte Werte eingesetzt. Bei Berechnung nach Formel (11) hätte sich $C_v = 8{\cdot}35$ ergeben. Die Sicherheit dieser Werte lässt leider sehr zu wünschen übrig. Sie dürfte nicht mehr als 0·5 betragen. Die Ursache dafür ist ausser der Unsicherheit der benutzten kritischen Daten und der Unzulänglichkeit der Nernstschen Formeln die übergrosse Empfindlichkeit des Resultats für kleine Messfehler.

4. Spezifische Wärme, Atomschwingungen und Spektren.

Nach Einsteins Formel für die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von Schwingungszahl und Temperatur lässt sich leicht angeben, wieviel eine bestimmte Schwingung bei Zimmertemperatur zur spezifischen Wärme beiträgt. So ergibt sich für eine Schwingungszahl von

$8{\cdot}4 \cdot 10^{13}$ (Stickstoffmolekül) . . 0·0007 cal.,
$2{\cdot}1 \cdot 10^{13}$ (Chlordioxyd) . . . . 1·0 cal.,
$0{\cdot}6 \cdot 10^{13}$ (Jodmolekül) . . . . 1·8 cal.

als Beitrag zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen für 1 Mol. Für das Chlordioxyd wurden aus dem Absorptionsspektrum zwei Schwingungen im angeregten Molekül festgestellt und ihre Schwingungszahlen zu $2{\cdot}1 \cdot 10^{13}$ und $1{\cdot}6 \cdot 10^{13}$ (oder $0{\cdot}8 \cdot 10^{13}$?) gefunden. Hätten diese Zahlen auch für das nicht angeregte Molekül Gültigkeit, so müssten diese Schwingungen 2·2 (bzw. 2·6) cal. zur spezifischen Wärme beitragen. Wir hätten also zu erwarten

$$C_v = 3\frac{R}{2} + 3\frac{R}{2} + 2{\cdot}2 = 8{\cdot}2 \text{ (bzw. } 8{\cdot}6). \qquad (11)$$

Diese Zahl stimmt mit den obigen Messungen der spezifischen Wärme des Chlordioxyds nur schlecht überein. Daraus irgendwelche zwingende Folgerungen abzuleiten, scheint aber bedenklich. Es würde z. B. geradliniger Bau des Moleküls die Betrachtungen umwerfen. Nur das geht mit grosser Gewissheit aus dem Wert der spezifischen Wärme

[1]) Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl., 1921, S. 257.

hervor, dass eine dritte Schwingung nichts wesentliches mehr zur spezifischen Wärme beitragen kann. Ist sie also überhaupt vorhanden und mathematischen Überlegungen zufolge sollte sie es sein, so hat sie eine Schwingungszahl, die grösser als $4 \cdot 10^{13}$ ist. Eine dritte Schwingung kleinerer Schwingungszahl anzunehmen, ist nach dem Wert der spezifischen Wärme zu urteilen zwecklos. Exakte Gültigkeit der Einsteinschen Beziehung auch für mehrere Schwingungen nebeneinander ist bei diesen Überlegungen vorausgesetzt. Leider ist einerseits die spezifische Wärme zu ungenau bekannt und andererseits sind die aus dem Spektrum zu ziehenden Schlüsse noch nicht sicher genug, so dass auf beiden Seiten ein beträchtlicher Unsicherheitsfaktor vorhanden ist, der verhindert, dass exaktere Ergebnisse erhalten werden.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1. Die von Käbitz ausgemessenen und zum Teil zu Serien zusammengestellten 49 Bandkanten des Absorptionsspektrums des Chlordioxyds liessen nach Umrechnung der Wellenlängen auf Wellenzahlen fünf Serien von zusammen 34 Gliedern erkennen. Für jede Serie galt innerhalb der Messfehler das Deslandressche Bandkantengesetz und zwar war:

$$\nu = \nu_0 + 705\, n - 2{\cdot}9\, n^2.$$

2. Paarweise Zusammenfassung der Glieder zweier Serien und und Differenzbildung in den Paaren gab bei nur einer Art der Zusammenstellung konstante Differenzen. Es waren dann Glieder gleicher Ordnungszahl n einander zugeordnet worden. Die konstanten Differenzen waren bei den fünf Serien ganz Vielfache von 265·5. Es wurden somit die 34 Bandkanten ausgedrückt durch die Beziehung:

$$\nu = 20482 + 265{\cdot}5\, p + 705\, n - 2{\cdot}9\, n^2.$$

20482 ist die am weitesten nach rot gelegene Bandkante im Spektrum.

$p = 0$, $n = 0, 1$ bis 8 ergibt die 1. Hauptserie,	}	grössere
$p = 2$, $n = 0, 1$ „ 8 „ „ 2. „ ,	}	Intensität,
$p = 1$, $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$. 1. Nebenserie,	}	kleinere
$p = -1$, $n = 4, 5, 6, 7, 8$ . . . 2. „ ,	}	Intensität.
$p = 4$, $n = 0, 1, 2, 3$ . . . . 3. „ ,	}	

3. Diese Beziehung findet ihre Deutung durch die Annahme zweier sich nicht wesentlich gegenseitig störender Schwingungen im Chlordioxydmolekül. Beide Schwingungen haben im Gleichgewicht wenig Energieinhalt, da nach $n_{\text{Mittel}} < \frac{T}{\beta w}$ die mittlere Quantenzahl bei

Schwingungszahlen grösser als $0{\cdot}5 \cdot 10^{13}$ für Zimmertemperatur kleiner als 1 ist. Daher kommt der Unterschied im Aussehen gegenüber den Cyan- und anderen Banden. Die unharmonische erste Schwingung hat im angeregten Molekül die Schwingungszahl $2{\cdot}1 \cdot 10^{13}$, die fast harmonische zweite $0{\cdot}8 \cdot 10^{13}$, vielleicht auch $1{\cdot}6 \cdot 10^{13}$, wobei halbe Quantenzahlen anzunehmen wären. Abnahme von Schwingungsenergie einer Schwingung tritt anscheinend vorzugsweise ein, wenn die andere Schwingung gleichzeitig viel Energie aufnimmt. Von einer dritten Schwingung wurde nichts bemerkt. Im ganzen Spektrum ist wahrscheinlich nur ein Elektronensprung vertreten. Er entspricht der Wellenzahl 20482 + Abstand Kante-Nulllinie, das sind annähernd 60000 cal. pro Mol.

4. Die spezifische Wärme des Chlordioxyds bei konstantem Volumen wurde nach der Kundtschen Staubfigurenmethode mit der von Behn und Geiger angewandten Abänderung gemessen und pro Mol zu $7{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$ gefunden.

5. Aus der spezifischen Wärme geht hervor, dass nicht alle drei Schwingungsfreiheiten schon je R cal. zur spezifischen Wärme beitragen, sondern zusammen $^1/_2$ R bis R. Eine sehr langsame dritte Schwingung im Chlordioxydmolekül dürfte deshalb ausgeschlossen sein.

Die vorliegende Arbeit wurde im Elektrochem. Institut der Techn. Hochschule Hannover ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Braune bin ich für freundliche Hilfsbereitschaft und Kritik zu Dank verpflichtet.

Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation.

I. Anodenverhältnisse an *Mg*-, *Cd*-, *Zn*-, *Hg*-Elektroden in alkalischen Laugen.

Von

Franz Jirsa und Karl Loris.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 24.)

Einleitung.

Wie allgemein bekannt, tritt bei reversiblem Potentialwerte keine elektrolytische Sauerstoffentwicklung ein, die vielmehr stets durch eine gewisse Überspannung bedingt wird, deren Höhe vom Charakter des Elektrodenmaterials, der Stromdichte, Temperatur usw. abhängt.

Die Erscheinung, dass die Polarisation durch Sauerstoffbildung vom Elektrodenmateriale abhängt, wird jener gewissen Trägheit zugeschrieben, mit welcher sich die entladenen Sauerstoffatome in molekularen, gasförmigen Sauerstoff umbilden. Genau genommen, existiert überhaupt kein derart intaktes Anodenmaterial, dass der aussergewöhnlich reaktionsfähige atomare Sauerstoff mit ihm nicht reagieren würde und dass nicht höhere instabile Oxyde entständen, welche sich wieder unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Das Anodenpotential ist gegeben durch die Geschwindigkeit der Entstehung und Zersetzung solcher höheren Oxyde, welche die Sauerstoffentwicklung vermitteln. So handelt es sich bei *Pt* um PtO_3, bei *Ni* um NiO_2, bei Silber und Kupfer um Ag_2O_3 bzw. Cu_2O_3.

Wenn — der Theorie entsprechend — die Sauerstoffentwicklung auf einer chemischen Reaktion des Elektrodenmaterials mit Sauerstoff beruht, dann erscheint es wünschenswert, die diesbezüglichen Anodenverhältnisse bei *Mg*, *Zn*, *Cd* und *Hg* zu untersuchen, die bisher noch

nicht studiert wurden, ausgenommen *Mg*, dessen Anodenverhältnisse Baborovský[1]) studiert hat. Die Metalle der II. Gruppe treten als typisch zweiwertig auf, bloss Quecksilber fungiert auch in der einwertigen Form. Die Oxyde der hier angeführten Metalle haben mit Ausnahme von *Zn* $(OH)_2$ ausgesprochen basischen, nichtamphoteren Charakter. Übrigens ist, wie Hantsch[2]) gezeigt hat, die Löslichkeit von *Zn* $(OH)_2$ in Laugen ganz unbedeutend. Es lässt sich also erwarten, dass bei anodischer Polarisation in Alkalilaugen die genannten Metalle sehr rasch vom aktiven Zustande in den passiven übergehen werden. Durch das Studium des anodischen Verhaltens einiger Metalle kann hier vor allem konstatiert werden, ob der erste, aktive Zustand der anodischen Auflösung dem Vorgange $R \rightarrow R^{\cdot}$ entspricht. Weiter entsteht die Frage, bei welchen Potentialwerten an *Mg*- usw. -Elektroden Sauerstoff entwickelt wird und ob es demnach nötig erscheint, die Existenz höherer, wenn auch labiler Oxydationsformen vorauszusetzen. Über all das unterrichten uns die Spannungs- und Stromdichtekurven in sehr anschaulicher Weise.

Stromspannungskurven.

Für die Messungen der Intensitäten wurde ein Galvanometer „Nadir" benützt, dessen 1 Skalenteilstrich 0·0003 Milliamp. entsprach. Die Skalenteilung wurde vor der eigentlichen Messung mittels eines Weston-Steckrheostaten und empfindlichen Voltmeters kontrolliert. Bei Messungen höherer Intensitäten wurde das Galvanometer durch ein Ampèremeter ersetzt, dessen 1 Skalenmillimeter genau 1 Milliamp. entsprach. Das Potential der polarisierten Anoden wurde mittels Kompensation gegen 1 norm. Kalomelelektrode gemessen. Als reine Metalle verwendeten wir direkt Kahlbaumsche Präparate. *Hg* wurde noch vorher im Vakuum destilliert. Die Anoden aus *Mg*, *Zn*, *Cd* waren mit Zuleitungen aus Kupfer versehen und mit Kitt an Glasröhren befestigt. Ein ebenfalls in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht bildete die Kathode. Ein dickwandiges Becherglas von etwa 300 ccm Rauminhalt war verschlossen mittels eines Gummipfropfens, durch dessen Bohrungen die Kathode, Anode, ein Thermometer, ein elektrolytischer Heber — zwecks Verbindung der Anode mit der Normalelektrode — und ein Glasrohr mit hydraulischem Verschlusse zur Ableitung von Gasen führten. Bei den Versuchen mit Quecksilber wurde

[1]) Rozpravy č. Akad. **14**, Nr. 15 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 474 (1905). Siehe auch W. Kistiakovsky, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 113 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 298 (1902).

dieses auf den Boden des Becherglases gegossen, so dass die Bodenfläche gleichzeitig die Anodenfläche bildete. Eine in das Quecksilber eingetauchte Platinspitze besorgte die Stromzufuhr. Die Resultate der Messungen in 1 norm. *NaOH* und bei einer Temperatur von 25° C. sind in Tabelle 1 eingetragen und in Fig. 1, 2, 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Mg		*Zn*		*Cd*		*Hg*	
MA/qcm	E_K	MA/qcm	E_K	MA/qcm	E_K	MA/qcm	E_K
0·0008	− 1·1359	1·33	− 1·5269	0·00042	− 0·6659	0·00015	− 0·1631
0·0015	− 1·1367	4·42	− 1·5124	0·00048	− 0·7365	0·00031	− 0·1616
0·0031	− 1·1634	8·40	− 1·4987	0·00057	− 0·6327	0·00036	− 0·1600
0·0048	− 1·1957	12·83	− 1·4840	0·00063	− 0·6213	0·00047	− 0·1589
0·0062	− 1·2123	22·12	− 1·4573	0·00078	− 0·6119	0·00145	− 0·1532
0·0075	− 1·2252	34·95	− 1·4026	0·00243	− 0·5438	0·00277	− 0·1474
0·012	− 1·2717	45·13	− 1·3898	0·0028	− 0·5161	0·00398	− 0·1424
1·66	− 1·4956	61·91	− 1·3632	0·0036	− 0·4763	0·0049	− 0·1398
3·75	− 1·5470	30·90	+ 0·2356	0·0046	− 0·4226	0·1000	− 0·1260
7·91	− 1·6358	53·09	+ 0·7040	0·005	− 0·3791	0·35	− 0·1130
11·66	− 1·7375	137·10	+ 0·9266	0·20	+ 0·6436	0·44	+ 0·5110
				0·40	+ 0·8933	0·87	+ 0·6997
				0·80	+ 0·9565	1·57	+ 0·7145
				2·10	+ 1·0083	3·24	+ 0·7634
				4·50	+ 1·0490	4·73	+ 0·8218
				8·80	+ 1·1251		

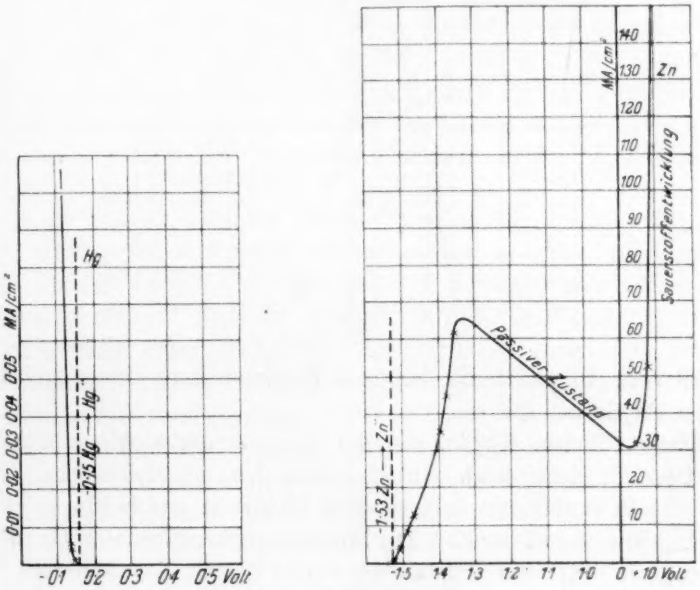


Fig. 1.

Wir sehen also, dass bei allen angeführten Metallen — mit Ausnahme des *Mg* — die Sauerstoffentwicklung bei einem höheren Potentiale E_H auftritt, als dem reversiblen Werte für Sauerstoff entspricht und zwar: bei *Zn* bei + 1·59, bei *Cd* bei + 2·05 und bei *Hg* bei

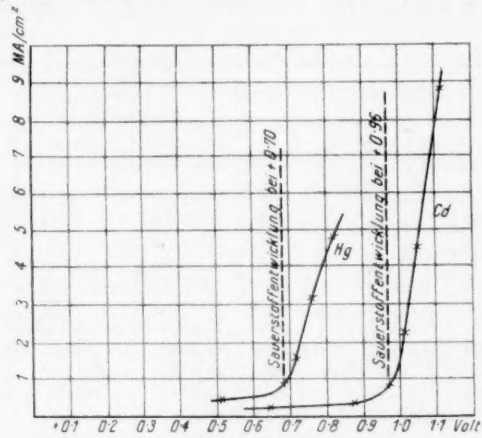


Fig. 2.

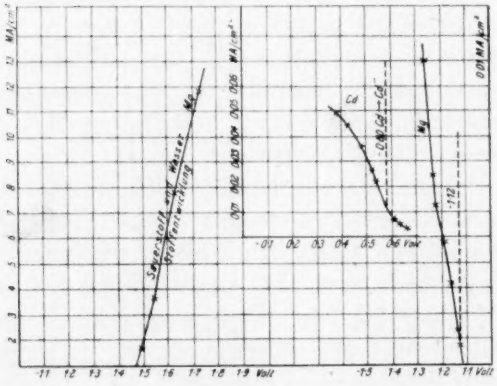


Fig. 3.

+ 1·79 Volt. Es existieren demnach tatsächlich an diesen drei Anoden höhere Oxyde als $R^{II}O$.

Diese höheren Oxyde, die die Sauerstoffentwicklung vermitteln, sind instabil, denn nach Ausschaltung des polarisierenden Stromes sinkt das Potential der polarisierten Elektrode rasch bis zu solchen Werten, die sich mit der Zeit den Potentialen der normalen Oxyde $R^{II}O$ nähern; die letzteren entstanden durch Zerfall der höheren Oxyde, wie aus den Messungsresultaten in Tabelle 2 ersichtlich ist.

Tabelle 2.

Mg		*Zn*		*Cd*		*Hg*	
Minuten	E_k	Minuten	E_k	Minuten	E_k	Minuten	E_k
2	— 0·999	0	+ 0·927	0	+ 1·125	0	+ 0·822
5	— 0·957	1	— 1·506	3	— 0·242	1	— 0·142
6	— 0·945	5	— 1·513	5	— 0·274	60	— 0·142
16	— 0·931	44	— 1·554	10	— 0·325	180	— 0·151
		52	— 1·556	15	— 0·376		

Es ist interessant zu verfolgen, mit welcher Wertigkeit die gegebenen Metalle zuerst in Lösung gehen.

1. *Hg* beginnt sich aufzulösen beim Potential — 0·15 (E_k), dieser Wert bedeutet eigentlich die EMK des Elementes

$$Hg \mid HgO,\ 1\text{ norm. } NaOH \mid 1\text{ norm. } KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg,$$

wie unsere Messung dieser Kombination mit einem reinen Präparate von *HgO*, und gleichzeitig auch die von A. I. Allmand[1]) durchgeführten Messungen beweisen.

Hierbei ergab unsere Messung den Wert 0·151, Allmand liefert den Wert — 0·154, wobei eine zur Identifikation des Oxydes *HgO* ausreichende Übereinstimmung erzielt ist.

Obwohl Quecksilber das einzige unter den angeführten Metallen ist, das einwertige Verbindungen gibt, geht es doch ganz, wie wir erwarteten, nicht zuerst einwertig, sondern zweiwertig in Lösung. Es ist wohl möglich, dass sich das Quecksilber zuerst einwertig auflöst, dann aber stellt sicht offenbar momentan das Gleichgewicht $2Hg^{\cdot} \rightleftarrows Hg + Hg^{\cdot\cdot}$ her, so dass die Elektrode sofort das Potential der $Hg \mid HgO$-Elektrode annimmt.

2. Zink beginnt sich bei einem Potential E_k — 1·35 aufzulösen, *Cd* bei — 0·60. Die Kurve der Stromspannung an der Zink- und *Cd*-Elektrode weisst bloss zwei Biegungen auf, die bloss zwei Stadien der Auflösung beweisen. Das 2. Stadium ist die Sauerstoffentwicklung, also die Bildung eines instabilen, höheren Oxydes als *RO*. Da nun das 1. Stadium der Auflösung unmittelbar der Sauerstoffentwicklung vorangeht, muss auch jenes 1. Stadium dem eben unmittelbar am nächsten stehenden Vorgange, d. i. $R \rightarrow R^{\cdot\cdot}$ entsprechen. *Hg*, *Zn*, *Cd* gehen also zuerst zweiwertig in Lösung. Der Punkt — 1·35 und — 0·60 sollte kongruent sein mit dem Elektrodenpotential $Zn \mid ZnO,\ NaOH$ und $Cd \mid CdO,\ NaOH$. Übereinstimmung festzustellen ist uns nicht

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 254—263 (1910).

gelungen, da es unmöglich ist, die Elektroden bei entsprechender Konstanz zu realisieren.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche zeigten, dass das Elektrodenpotential mit der Zeit variiert. Es lässt sich nur soviel anführen, dass die Elektrodenpotentiale $Cd \mid CdO$ und $Zn \mid ZnO$ mit der Zeit zu den Grenzwerten — 0·60 und — 1·35 Volt limitieren.

3. Ganz andere Verhältnisse sehen wir an *Mg*-Elektroden. *Mg* beginnt sich bei E_k — 1·15 Volt zu lösen, die Anode bedeckt sich mit einer weissen Oxydschicht bzw. $Mg(OH)_2$-Schicht, bis endlich die von Baborovský bereits beschriebenen Passivitätsphänomene auftreten. Das Potential der *Mg*-Anode nimmt mit wachsender Stromdichte nicht wie das der *Cd*-*Hg*-*Zn*-Anoden positivere, sondern negativere Werte an. Im Hinblicke darauf erscheint die Voraussetzung der Existenz irgendeines höheren Oxydes als MgO mehr als zweifelhaft.

Zusammenfassung.

Bei der anodischen Polarisation in alkalischen Laugen lösen sich *Cd*, *Hg*, *Zn* zuerst in der 2-wertigen Form auf, werden dann passiv und es entwickelt sich an ihnen Sauerstoff. An allen drei Anoden vermitteln die Sauerstoffentwicklung höhere Oxyde als die Form RO. Diese höheren Oxyde sind instabil. Auch *Mg* löst sich zweiwertig auf, jedoch nimmt sein Potential mit wachsender Stromdichte immer negativere Werte an, so dass die Voraussetzung der Existenz eines höheren, instabilen Oxydes hier nicht zutrifft.

Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation.

II. Die Anodenverhältnisse des Palladiums in alkalischen Laugen.

Von

Franz Jirsa.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 24.)

Einleitung.

Die anodische Passivität des Platins wurde bereits eingehend studiert (siehe Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen). Demgegenüber wurde die Passivität der übrigen Metalle der Platingruppe — bis auf geringe Ausnahmen — jetzt noch nicht näher studiert. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, das Verhalten der Palladiumanode in alkalischen Elektrolyten zu studieren. Es ist eine bekannte Tatsache, dass *Pd* beim Erhitzen in einer nichtleuchtenden Bunsenflamme rötlich anläuft. Dieser rosige bis rote Anlauf verschwindet, wenn das *Pd* bis zur Weissglut erhitzt wird, und erscheint von neuem beim Abkühlen. Das *Pd* oxydiert sich offenbar bei Rotglut und atmosphärischem Sauerstoffdrucke zu einem Oxyde, das sich bei Weissglut wiederum zersetzt. Die leichte Oxydierbarkeit des Palladiums gegenüber der des *Pt* lässt erwarten, dass *Pd* weniger passiv sein wird als Platin, als Anode also weniger intakt sein wird.

Stromspannungskurven.

Als Anodenmaterial dienten Elektroden aus besonders reinem Palladium. Zwei Bleche (20×30 mm) wurden mittels angeschweissten Palladiumdrahtes in Glasröhren eingeschmolzen. Messapparate waren

die gleichen wie die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen. Bloss statt der Kalomelelektrode habe ich diesmal direkt die Wasserstoffelektrode in $NaOH$, H_2 | (Pt) benützt.

Tabelle 1.

1 norm. $NaOH$, 18° C.

MA/qcm		$+ E_h$	
Pd kathodisch vorpolarisiert	*Pd* geglüht	*Pd* kathodisch vorpolarisiert	*Pd* geglüht
0·00014	0·00015	0·148	0·998
0·00037	0·00023	0·148	1·021
0·00057	0·00034	0·149	1·100
0·00237	0·00055	0·165	1·132
0·083	0·00064	0·239	1·147
0·133	0·00089	0·502	1·165
0·141	0·00182	0·521	1·220
0·233	0·075	0·633	1·403
0·333	0·375	0·703	1·607
0·575	0·750	0·739	1·645
0·966	1·458	0·792	1·683
1·166	2·125	0·832	1·720
1·166		0·880	
1·983		0·904	
2·416		0·920	
3·083		0·956	
5·083		1·002	
9·040		1·105	
6·625		1·929	
7·666		2·053	
9·666		2·160	

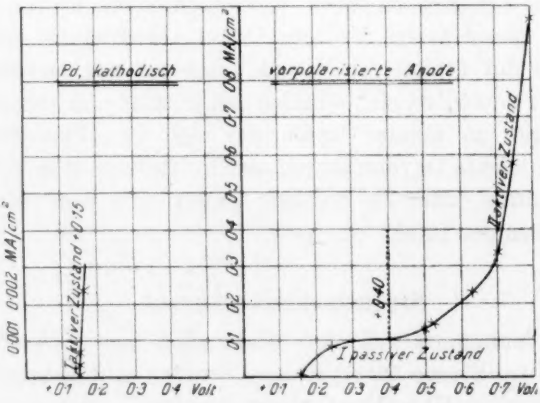


Fig. 1.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 sind in Fig. 1, 2, 3 dargestellt. Auf den ersten Blick sehen wir, dass sich das kathodisch vorpolarisierte Palladium ganz anders als geglühtes Palladium verhält. Rein metallisches *Pd* wird bei der anodischen Polarisation stufenweise aufgelöst (siehe Fig. 1, 2) und zwar zuerst bei + 0·15, dann bei + 0·40 und

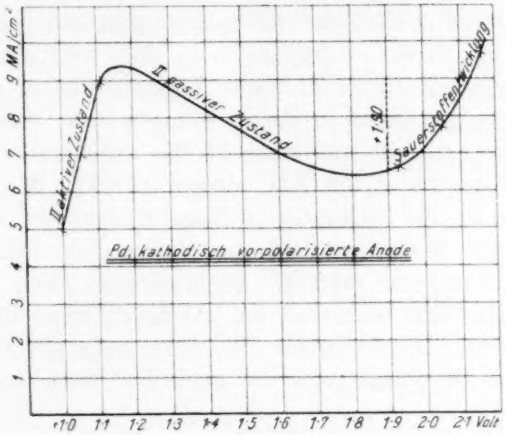


Fig. 2.

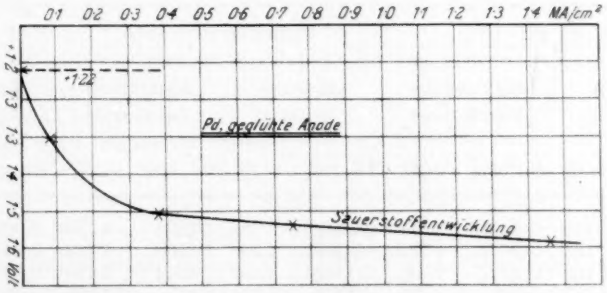


Fig. 3.

zuletzt beginnt Sauerstoffentwicklung bei + 1·90 Volt. Durch sehr charakteristische „Haltelinien" sind voneinander getrennt: die Stufe II von der Stufe I, ferner die Sauerstoffentwicklung von der Stufe II. Demgegenüber tritt an der geglühten Anode Sauerstoffentwicklung einzig und allein bei + 1·22 Volt auf (siehe Fig. 3). Nach L. Wöhler[1]) oxydiert Palladium bei atmosphärischem Sauerstoffdrucke, beginnend bei 700° C. zu *PdO*, welches bei 880° C. sich wieder zersetzt. Dem-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 843 (1905).

entsprechend stellt die geglühte Elektrode eine *Pd* | *PdO* Anode, also eine eigentlich passive Anode vor. Um mich zu überzeugen, dass das geglühte *Pd* wirklich eine mit einer Palladiumoxydschicht bedeckte Elektrode repräsentiert, und um festzustellen, welchen Oxyden die Biegungen der Spannungskurve entsprechen, habe ich die Elektroden *Pd* | *PdO* und *Pd* | PdO_2 auf präparativem Wege hergestellt und habe an diesen Elektroden abermals die Spannungskurven gemessen. Nach L. Wöhler[1]) existieren — präparativ — bloss zwei Oxyde *PdO* und PdO_2. Die Elektrode *Pd* | *PdO* wurde folgendermassen bereitet. Eine *Pd*-Elektrode wurde zuerst in kaltes Königswasser, dann einige Male in Salpetersäure getaucht und nass in den Trockenschrank gebracht, wo sie einer Temperatur von 100° ausgesetzt war. Nach Verdampfen der Säure wurde die Elektrode in Wasser, dann in Lauge, zuletzt wieder in Wasser gewaschen und zum Schlusse im elektrischen Ofen bei 300° C. erhitzt, um eventuell gegenwärtiges PdO_2 zu zersetzen. Auf diese Weise lässt sich eine am *Pd* festhaftende Palladiumoxydschicht darstellen. Die Elektrode *Pd* | PdO_2 habe ich auf dem Wege der anodischen Oxydation von *Pd* nach Fr. Wöhlers[2]) Vorschrift hergestellt.

Tabelle 2.

Elektrode *Pd* | *PdO*				Elektrode *Pd* | PdO_2				*Pd* geglüht	
Anodische Polarisation		Kathodische Polarisation		Anodische Polarisation		Kathodische Polarisation		Kathodische Polarisation	
MA/qcm	$+E_h$	MA/qcm	$+E_h$	MA/qcm	$+E_h$	MA/qcm	$+E_h$	MA/qcm	$+E_h$
0·00028	1·185	0·00007	1·361	0·0001	1·234	0·0001	1·188	0·0000	0·971
0·00040	1·185	0·00007	1·351	0·00033	1·266	0·0003	1·166	0·0005	0·928
0·00050	1·185	0·0009	1·343	0·00050	1·295	0·0011	1·124	0·0017	0·862
0·0010	1·187	0·0021	1·335	0·0006	1·318	0·0010	1·086	0·0022	0·848
0·0022	1·190	0·041	1·078	0·0008	1·354	0·0008	1·024	0·050	0·177
0·083	1·297	0·041	0·979	0·0012	1·400	0·0007	0·944	0·633	— 0·024
0·166	1·426	0·083	0·758	0·161	1·620	0·0012	0·875		
0·58	1·461	0·166	0·416	0·75	1·697	0·0018	0·854		
1·08	1·476	1·000	0·334			0·0025	0·844		
						0·041	0·305		
						0·125	0·066		
						0·833	— 0·038		
						1·080	— 0·064		
						0·833	— 0·047		
						1·833	— 0·120		

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 323 (1905).
[2]) Lieb. Ann. **146**, 375 (1868).

Wenn die geglühte *Pd*-Elektrode eine *Pd* | *PdO*-Elektrode vorstellt, dann können wir voraussetzen, dass bei anodischer Polarisation *PdO* weiter oxydiert wird und zwar an PdO_2 und dieses wiederum sich weiter und zwar bis auf PdO_3 oxydiert. Die Messungsresultate der Tabelle 2 sind in Fig. 5—8 dargestellt.

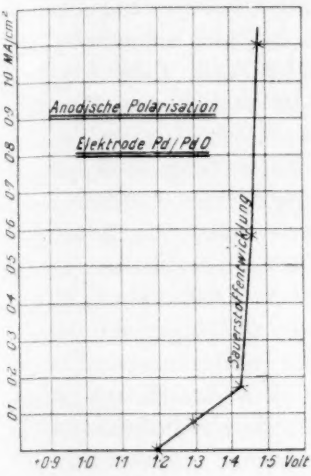


Fig. 4.

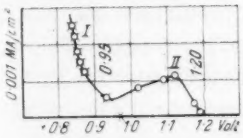


Fig. 5.
Kathodische Polarisation.
I. *Pd* geglüht. II. $Pd \mid PdO_2$.

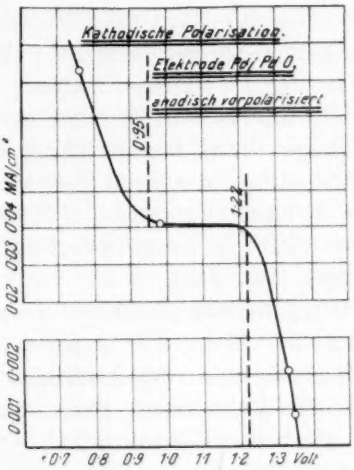


Fig. 6.

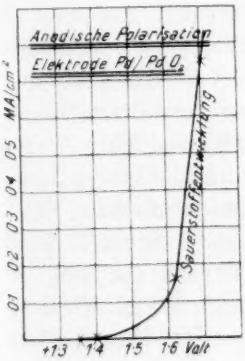


Fig. 7.

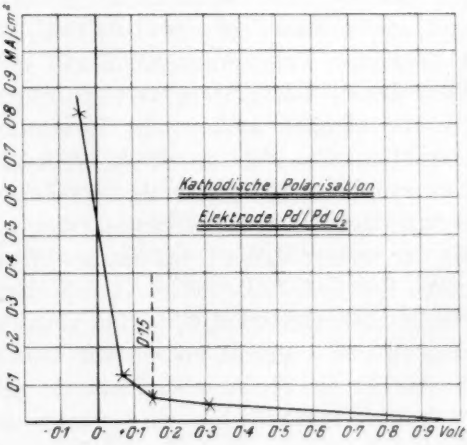


Fig. 8.

1. Die Verhältnisse an der geglühten *Pd*-Elektrode. Vor allem sehen wir, dass der Verlauf der Kurve der Stromspannung bei der anodischen Polarisation der Elektrode *Pd* | *PdO* vollkommen analog ist mit dem Verlaufe an der geglühten *Pd*-Elektrode und dass die Sauerstoffentwicklung an beiden Elektroden bei genau demselben Potentiale einsetzt (Biegung ungefähr bei + 1·22 Volt, siehe Fig. 4, 3). Demnach stellt die geglühte *Pd*-Elektrode tatsächlich eine *Pd* | *PdO*-Elektrode vor. Durch Potentialmessungen wurde die Angabe Wöhlers bestätigt, dass das *Pd* an der Luft bei höherer Temperatur an *PdO* oxydiert wird. Eben dasselbe beweist übrigens auch die kathodische Polarisation an geglühter *Pd* | *PdO*-Elektrode (siehe Fig. 5, Kurve I) und an der *Pd* | PdO_2-Elektrode (Fig. 5, Kurve II). Wir sehen, dass alle drei Kurven eine gemeinsame Biegung bei + 0·95 Volt aufweisen. Bei diesem Werte beginnt nämlich sowohl die Reduktion von *PdO* zu *Pd* als auch die Oxydation von *Pd* an *PdO*, mit anderen Worten: 0·95 Volt ist das Potential der Elektrode *Pd* | *PdO*, *NaOH*. Die Biegung bei + 0·95 Volt sehen wir bloss bei kathodischer Polarisation der Elektrode *Pd* | *PdO*.

Dagegen lässt sich natürlicherweise diese Biegung bei anodischer Polarisation dieser Elektrode nicht erkennen, denn sie ist verdeckt durch die bereits vorher vorhandene deckende Oxydschicht *PdO*. Bei anodischer Polarisation steigt das Potential der Elektrode *Pd* | *PdO* vom gegebenen Werte + 0·95 Volt an, der Stromdurchfluss hört auf und die Elektrode ist passiv. Es kann sich also begreiflicherweise im Punkte + 0·95 Volt kein Ansteigen des Stroms zeigen. Bei der bis zur Sauerstoffentwicklung anodisch vorpolarisierten *Pd* | *PdO*-Elektrode und sowie auch bei der *Pd* | PdO_2-Elektrode sehen wir, dass bei kathodischer Polarisation die Kurve noch eine Biegung aufweist und zwar bei + 1·22 Volt (siehe Fig. 6, Fig. 5 Kurve II). Bei diesem Potentiale nämlich beginnt die Reduktion des PdO_2 zu *PdO*, bzw. die Oxydation von *PdO* zu PdO_2; es ist + 1·22 Volt das Potential der Elektrode *Pd* | PdO_2, *NaOH*. Es beginnt eine reichliche Sauerstoffentwicklung und das Potential steigt auf weit positivere Werte an, als der reversible Wert der Sauerstoffentwicklung beträgt (+ 1·23 Volt) (siehe Fig. 3, 4, 7, 2). Wir müssen daraus also schliessen, dass das stabile PdO_2 sich zu PdO_3 oxydiert, das wieder unter Sauerstoffentwicklung zu PdO_2 zerfällt. Wenn wir also die Elektrode *Pd* | PdO_2, oder die vorher bis zur Sauerstoffentwicklung oxydierte *Pd* | *PdO*-Elektrode nach unserer Erklärung eben wieder die *Pd* | PdO_2-Elektrode kathodisch polarisieren, dann zeigt sich an der Kurve die Biegung vor allem

bei + 1·22 (Reduktion von PdO_2 zu PdO), dann bei + 0·95 (Reduktion von PdO zu Pd). Wenn wir geglühtes Pd depolarisieren, dann zeigt sich an der Kurve naturgemäss bloss die Biegung bei + 0·95, wenn diese Elektrode wirklich eine $Pd \mid PdO$-Elektrode vorstellt. Auch diese Deduktion findet in unseren Messungen ihren Richtigkeitsbeweis (siehe Fig. 5, 6). Wir können also über die Verhältnisse an der $Pd \mid PdO$-Elektrode folgendes aussagen. Das Potential der Elektrode $Pd \mid PdO$, $NaOH$ beträgt + 0·95 Volt. Bei anodischer Polarisation wird das PdO zuerst zu PdO_2 oxydiert. Das Potential der Elektrode $Pd \mid PdO_2$ beträgt + 1·22 Volt. PdO_2 wird zu PdO_3 oxydiert, das unter Sauerstoffentwicklung zu PdO_2 zerfällt. Die geglühte Elektrode stellt eine $Pd \mid PdO$-Elektrode vor.

2. Die Verhältnisse an der kathodisch vorpolarisierten Palladiumanode. Wenn der Wert + 0·95 Volt das Elektrodenpotential $Pd \mid PdO$ ist, dann muss an der Kurve, welche die anodische Polarisation der vorher reduzierten Pd-Elektrode darstellt, jede bei weniger positiven Werten auftretende Biegung auf eine niedrigere Oxydationsstufe als PdO hinweisen. Tatsächlich finden wir bei der kathodisch vorpolarisierten Elektrode eine Biegung bei + 0·15 Volt, die ganz bestimmt dem ersten Auflösungsstadium (siehe Fig. 1) entspricht. Im Hinblick darauf müssen wir voraussetzen, dass Palladium zuerst einwertig in Lösung geht und das Pd_2O entsteht. Dieses wird zu PdO oxydiert, denn an der Kurve sehen wir noch eine Biegung und zwar bei 0·4 bis 0·5 Volt. Da nicht Pd zu PdO, sondern Pd_2O zu PdO oxydiert wird, erscheint es erklärlich, dass an der Kurve, die die anodische Polarisation der kathodisch vorpolarisierten Pd-Anode darstellt, sich die Biegung beim Potential + 0·4—0·5 Volt, der dem Vorgange

$$Pd_2O + O \rightarrow 2\,PdO$$

entspricht und nicht bei einem Werte von + 0·95 vorfindet, der (siehe Fig. 2) dem Vorgange $Pd + O \rightarrow PdO$ entspricht.

Zusammenfassung.

In Alkalilauge wird die Pd-Anode stufenweise oxydiert:

$$Pd \longrightarrow Pd_2O \longrightarrow PdO \longrightarrow PdO_2 \longrightarrow PdO_3$$

bei + 0·15 + 0·4—0·5 + 0·95 + 1·22 Volt.

Es existieren also an der Palladiumanode neben den stabilen Oxyden PdO, PdO_2 vorübergehend noch das Suboxyd Pd_2O und das unter gewöhnlichen Verhältnissen instabile PdO_3, das unter Sauerstoffentwicklung zu PdO_2 zerfällt.

Prag, Techn. Hochschule, Inst. für physik. Chemie (Prof. Franz Wald).

Juli 1924.

Über alternde Metallhydroxyde und über das System Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge.

Von

R. Fricke.

Zum Teil nach Versuchen von O. Windhausen.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 24.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von Erich Müller[1]) über das System: Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge, in der u. a. eine neuartige Auffassung des Phänomens der Alterung mitgeteilt wurde, veranlasste uns, im Anschluss an unsere frühere Arbeit über dasselbe Thema[2]) weitere Versuche vorzunehmen, um einige Widersprüche der beiden Abhandlungen zu klären und eventuell die neue Auffassung nachzuprüfen.

I. Bevor wir die Versuche zur Alterung besprechen, möchten wir etwas näher auf die Einwände eingehen, die Erich Müller gegen unsere Löslichkeitskurve[3]) von Chromhydroxyd in Natronlauge erhebt[4]):

Es muss ohne weiteres zugegeben werden, dass der Geradlinigkeit des aufsteigenden Kurvenastes in unserer früheren Löslichkeitskurve, d. h. der Konstanz des Ausdruckes $\frac{C_{NaOH}}{C_{Cr}}$ kein zu grosses Gewicht beigelegt werden kann. Dies geht schon aus unserem in derselben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 273 (1923).
[3]) Loc. cit. S. 277.
[4]) Loc. cit. S. 369.

Arbeit erhobenen Befund hervor, dass Alkalilauge um so schneller alternd auf Chromhydroxyd wirkt, je konzentrierter sie ist. Aus diesem Grunde müssen die verschiedenen Punkte des aufsteigenden Kurvenastes trotz gleicher Behandlung aller Löslichkeitsansätze zu verschieden alten, also auch verschieden löslichen Bodenkörpern gehören.

Anders aber liegen die Verhältnisse beim absteigenden Kurvenast. Die Ansicht von Erich Müller, dass unser Befund einer annähernden Konstanz des Produktes $C_{Cr} \cdot C^3_{NaOH}$ für den oberen Teil dieses Kurvenastes einem Zufall zugesprochen werden müsse, konnten wir nicht bestätigen. Denn ganz abgesehen davon, dass wir für eine unter denselben Bedingungen aufgenommene Löslichkeitskurve von Galliumhydroxyd in Natronlauge[1]) auch gleich bei den ersten Versuchen dieselbe Konstante (mit demselben Gang) für den absteigenden Kurvenast fanden, haben wir weiter neue Löslichkeitskurven für Chromhydroxyd in Natronlauge aufgenommen und dabei auch die Grösse ihrer Fehlerquellen studiert:

Das Verhältnis der für die verschiedenen Ansätze verwandten Mengen Chromhydroxyd zur Lauge wurde reichlich so hoch gewählt, wie im Durchschnitt früher, d. h. wir nahmen auf je 50 ccm Lauge 2·5 g lufttrockenes, durch Fällen aus Chromalaunlösung gewonnenes Präparat mit einem Wassergehalt von 51%. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration der Lauge durch die Reaktion mit dem Bodenkörper auch auf dem absteigenden Kurvenast nur wenig verändert wurde und diese nach Ansicht von Erich Müller für unsere früheren Versuche eventuell ziemlich bedeutende Fehlerquelle gegenüber dem deutlichen Gang der Konstante $C_{Cr} \cdot C^3_{NaOH}$ keine irgendwie bedeutende Rolle spielte. Diese Erscheinung ist vielleicht dadurch zu erklären, dass nicht allein Natriumhydroxyd zur Chromitbildung in den Bodenkörper geht, sondern auch grössere Mengen Hydratwasser[2]).

Auch jetzt fanden wir wieder ein starkes Abfallen der Konstante gegen das untere Ende des abfallenden Kurvenastes zu. Während wir diese Erscheinung früher dadurch zu erklären suchten, dass infolge der sicher sehr starken Hydrolyse der Alkalichromite auch auf dem abfallenden Kurvenast noch Gleichgewichte mit (vielleicht kolloidal gelöstem) Chromhydroxyd verschiedenen Alters eine Rolle mitspielten[3]), eine Ansicht, zu der wir durch frühere Untersuchungen an konzen-

[1]) Die zusammen mit anderen Untersuchungen über Galliumverbindungen anderen Ortes publiziert werden wird.

[2]) Der Kristallwassergehalt des tertiären Natriumchromites ist noch nicht bekannt.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 277 (1923), Anm. 2.

trierten Alkalialuminatlösungen geführt wurden[1]) und auf die wir weiter unten nochmals zurückkommen werden, müssen wir heute zugeben, dass eine andere Erklärungsmöglichkeit hier anscheinend näher liegt, nämlich auf Grund der Tatsache, dass in hochkonzentrierten Lösungen die Aktivitäten der Ionen, und zwar je nach ihrer Art verschieden, „anomal" erhöht erscheinen[2]).

Um zu entscheiden, ob unsere abfallende Kurve einem definitiven Gleichgewicht entsprach, wurden die Versuchsansätze zu verschiedenen Zeiten untersucht, zwischen denen weiter in der früher beschriebenen Art[3]) geschüttelt worden war. Dabei ergaben sich nur wenig von einander abweichende Werte. Trotzdem können die betreffenden Gleichgewichte aus anderen Gründen (vgl. unten) nicht als definitive betrachtet werden. 2-Schichtenbildung[4]) vermochten wir in diesen Versuchsansätzen nicht zu beobachten, ist aber sonst schon häufiger von uns gesehen worden[5]). Die Resultate eines Teiles der genau in der früher beschriebenen Art[6]) (gleichzeitig und unter genau gleicher Behandlungsweise bei Zimmertemperatur) ausgeführten Versuche finden sich in Tabelle 1 und Fig. 1.

Tabelle 1.

Nr.	Normalität der Natronlauge vor dem Versetzen mit Chromhydroxyd	Normalität der Natronlauge 3 Tage nach dem Versetzen mit Chromhydroxyd[7])	g Cr_2O_3 pro 100 ccm Lösung nach 3 Tagen[7])	Konstante $C_{Cr} \cdot C^3_{NaOH}$ des abfallenden Kurvenastes nach 3 Tagen	Normalität der Lauge nach 7 Tagen	Cr_2O_3 nach 7 Tagen (g in 100 ccm)	Konstante $C_{Cr} \cdot C^3_{NaOH}$ nach 7 Tagen
1	2·96	2·96	0·25	—	2·9	0·20	—
2	5·4	5·5	0·95	—	5·5	0·85	—
3	7·3	7·4	1·55	—	7·4	1·95	—
4	9·1	9·1	3·95	3·0	9·1	4·1	3·1
5	12·8	12·8	1·20	2·5	12·7	1·15	2·4
6	15·3	15·5	0·08	0·3	15·5	0·09	0·3
7	17·2	17·15	0·02	0·1	16·7	—	—

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 145 ff. (1920).

[2]) Vgl. Fricke u. Rohmann Zeitschr. f. Elektrochemie **30** (1924).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, S. 276 (1923).

[4]) Vgl. Erich Müller, loc. cit. S. 371 ff.

[5]) So lag z. B. unter einer alten Kaliumchromitlösung Chromhydroxyd neben Alkalichromit (Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 279 (1923).

[6]) Vgl. Anmerkung 3.

[7]) Die Analysen zu diesen Rubriken sind ausgeführt von Herrn Dr. H. Geng von der Landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Münster i. W.

Auf Fig. 1 sind in Richtung der Abszisse die Normalitäten der Natronlauge, in Richtung der Ordinate die jedesmal in 100 ccm Lösung gelöste Anzahl Gramm Cr_2O_3 eingetragen.

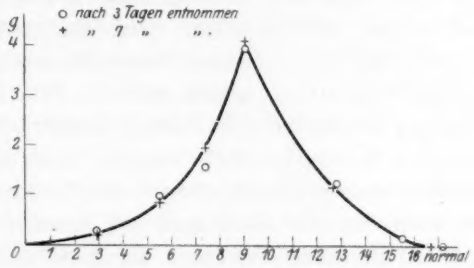


Fig. 1.

Die Alkalikonzentrationen der Chromitlaugen wurden durch die früher beschriebene[1]) Titrationsmethode in der Hitze unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator bestimmt und wichen von in einigen Fällen zur Kontrolle vorgenommenen Bestimmungen des *Na* als Sulfat nur unwesentlich ab.

Weitere Werte für den absteigenden Kurvenast finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	Normalität der $NaOH$	g Cr_2O_3 in 100 ccm Lösung nach 3 Tagen	Konstante $C_{Cr}.C^3_{NaOH}$
1	9·4	4·02	3·3
2	10·4	3·36	3·8
3	14·0	1·20	3·3
4	14·2	1·15	3·3
5	16·6	0·155	0·7
6	9·9	4·45	4·3 } Hierzu wurden je 3 g $Cr(OH)_3$ auf
7	10·4	4·05	4·56 } 50 ccm Natronlauge verwandt.

Der grösste Teil der gefundenen Löslichkeiten, vor allem die von Tabelle 2, sind grösser, als die früher festgestellten[2]). Dies kann für den aufsteigenden Kurvenast darauf zurückzuführen sein, dass diesmal mehr Bodenkörper verwandt wurde, als im Durchschnitt früher[3]), oder dass die neuen Versuchsreihen mehr geschüttelt wurden (vgl. hierzu weiter

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 279 (1923).

[2]) und als die von Erich Müller gefundenen.

[3]) Vgl. weiter unten.

unten!). Für den absteigenden Kurvenast aber kann diese Erscheinung wohl nur so gedeutet werden, dass hier kein reines Trichromit als Bodenkörper vorlag, sondern daneben auch noch altes Chromhydroxyd (vgl. hierzu E. Müller loc. cit., S. 370), eine Auffassung, die wohl als gesichert betrachtet werden kann, nachdem erwiesen ist, dass alle Chromhydroxydpräparate aus einem Nebeneinander verschiedener Altersstufen bestehen (vgl. hierzu weiter unten!). Man darf dann aber auch die vollkommene Wasserlöslichkeit des Bodenkörpers, die bei uns auf dem absteigenden Kurvenast stets erreicht war, nicht mehr als Kriterium der vollkommenen Überführung in Trichromit gelten lassen. Die theoretische Bedeutung des Auftretens der Konstanten $C_{Cr} \cdot C^3_{NaOH}$ für den absteigenden Kurvenast erscheint durch diese Befunde natürlich sehr vermindert.

Jedenfalls geht aber aus den neuen Versuchen hervor, dass man unter den von uns gewählten, in jeder Versuchsreihe vollkommen gleichmässigen Arbeitsbedingungen für den absteigenden Kurvenast stets dieselbe Formart erhält und dass man, um den Gang der Konstante des absteigenden Astes möglichst klein zu machen, schon das Ionenprodukt des tertiären Chromites einsetzen muss.

Der aufsteigende (linke) Kurventeil in Fig. 1 weist im Gegensatz zu unseren früheren Untersuchungen, bei denen nicht so genau darauf geachtet wurde, dass für jeden Versuchsansatz genau dieselbe rel. Menge Chromhydroxyd zur Verwendung kam, eine starke, nur durch Bildung von Di- und Trinatriumchromit zu erklärende Krümmung auf.

II. Was nun weiter die neuen Befunde von Erich Müller zur Alterung angeht, so konnten wir die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit des Chromhydroxydes von der angewandten Menge[1]) auch mit unseren Präparaten bestätigen. Ebenso fanden wir häufiger unter älteren, konzentrierteren Lösungen Chromit neben Chromhydroxyd. Abhängigkeit der Löslichkeit von der Menge des Bodenkörpers fanden wir auch beim Aluminiumhydroxyd[2]), und zwar hier sogar noch bei einer ziemlich alten Form, der kristallinischen Tonerde, wie sie aus Alkalialuminatlösungen durch Verdünnen und Ausrühren gewonnen werden kann[3]).

Durch dieses Verhalten ist meines Erachtens zunächst der Beweis geliefert, dass in diesen Metallhydroxyden für gewöhnlich eine Reihe verschiedener Altersstufen nebeneinander vorhanden ist. Es sind daher nicht allein diejenigen Angaben über Löslichkeit solcher Metallhydroxyde

[1]) Loc. cit., S. 372 ff.

[2]) Vgl. E. Müller, loc. cit., S. 378.

[3]) Vgl. R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochemie, **26**, 131 ff. (1920).

in Alkalilaugen wertlos, bei denen das Alter des Bodenkörpers nicht berücksichtigt ist, sondern auch alle die, in denen das Mengenverhältnis des Bodenkörpers zum Lösungsmittel nicht angegeben wird, d. h. also so gut wie sämtliche bisherigen Literaturangaben.

Eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zeit derart, dass die Erreichung der maximalen Sättigung trotz Schüttelns einen längeren Zeitraum (Tage) erforderte[1]), fanden wir ebenfalls für unser Chromhydroxyd. Bei kristallinischem Aluminiumhydroxyd war die Erscheinung aber auch sehr ausgesprochen.

Einige diesbezügliche Versuchsreihen sind wiedergegeben in Tabelle 3, 3a und 4 und Fig. 2 und 3[2]). In letzteren sind in Richtung der Ordinate die Anzahlen mg Cr_2O_3 bzw. Al_2O_3 in jedesmal 2 ccm

Tabelle 3.

Nr.	Zusammensetzung des verwandten Chromhydroxydes	Verw. Anzahl g Chromhydroxyd auf 50 ccm 6·91 norm. $NaOH$	Zeit nach Herstellung des Ansatzes	Cr_2O_3 in 100 ccm Lösung in g	Bemerkungen
1	$Cr_2O_3 \cdot 9H_2O$	6	4 Std.	1·72	
2	„	6	1 Tag	3·635	
3	„	6	3 Tage	4·025	Lösung beginnt gallertig zu erstarren[3])
4	$Cr_2O_3 \cdot 9H_2O$	2	4 Std.	0·73	
5	„	2	3 Tage	1·915	
6	„	2	9 „	1·825	Lösung trübe[3])
7	$Cr_2O_3 \cdot 6H_2O$	2	4 Std.	0·275	
8	„	2	3 Tage	1·70	
9	„	2	10 „	1·675	Lösung leicht trübe[3])

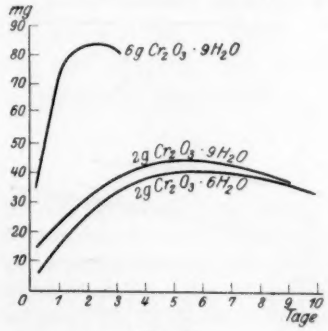


Fig. 2.

[1]) Vgl. E. Müller, loc. cit.

[2]) Alle Versuche sind bei Zimmertemperatur (von etwa 18—22°) ausgeführt.

[3]) D. h. Beginn des Ausfallens von altem Chromhydroxyd (vgl. die früheren Arbeiten).

Lösung, in Richtung der Abszisse die Zeit nach Ansatz des Versuches in Tagen angegeben. Und zwar handelt es sich bei den Kurven zum Chromhydroxyd um Versuchsansätze, die aus je 50 ccm 6·91 norm. Natronlauge und der jedesmal auf der betreffenden Kurve angegebenen Menge Hydroxyd zusammengesetzt waren (vgl. Tabelle 3). Die Versuchsmengen und -konzentrationen zu den Löslichkeitskurven des $Al(OH)_3$

Tabelle 3a.

Verwandt zu allen Ansätzen 3 g $Cr_2O_3 \cdot 9H_2O$ auf 50 ccm Natronlauge.

Nr.	Normalität der Lauge	g Cr_2O_3 in 100 ccm Lösung nach 1 Tag	Dasselbe nach 2 Tagen	Dasselbe nach 3 Tagen
1	9·1	2·2	2·6	3·05
2	9·2	1·45	1·6	3·0
3	9·9	3·8	4·2	4·45
4	10·4	3·4	3·96	4·05

Tabelle 4.

Nr.	Verwandte Anzahl g $Al(OH)_3$ [1]) auf 10 ccm 3·44 norm. $NaOH$	Zeit nach der Herstellung des Ansatzes in Tagen	Al_2O_3 in 100 ccm Lösung in g
1	2·8	1	2·24
2	2·8	3	2·31
3	2·8	7	2·55
4	1	1	1·33
5	1	7	1·885
6	1	10	2·105
	Anzahl g $Al(OH)_3$ [1]) auf 50 ccm 3·44 norm. $NaOH$	in Stunden	
7	3·5	3/4	0·955
8	3·5	1 3/4	1·655

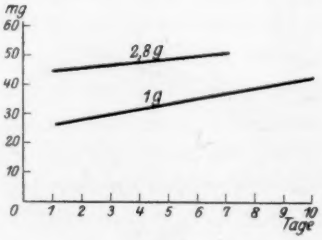


Fig. 3.

[1]) Das (krist.) $Al(OH)_3$ wurde gewonnen durch Verdünnen einer 5 norm. auf eine 3 norm. Natriumaluminatlösung und Schütteln unter Luftabschluss.

sind in Tabelle 4 angegeben. Alle Versuche einer Tabelle wurden gleichzeitig angesetzt, standen in gut verschlossenen kleinen Erlenmeyerkölbchen bei Zimmertemperatur und wurden bis auf Nr. 7 und 8 von Tabelle 4 von Zeit zu Zeit alle gleichmässig mit der Hand geschüttelt. Letztere Nummern dagegen wurden die angegebenen Zeiten hindurch fortwährend sehr energisch geschüttelt.

Aus den Tabellen und Figuren ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von Menge und Zeit deutlich zu erkennen. Sehr charakteristisch ist auch der Befund unter Nr. 7 und 8 von Tabelle 4, da es sich hier, ebenso wie bei den anderen Versuchen, um ein zum Teil äusserst feinteiliges, also demnach eigentlich schnell in Lösung gehen sollendes Präparat handelte, das sich nach Beendigung des Schüttelns erst in vielen Stunden klar absetzte.

Wie man sieht, zeigte sich auch, dass das wasserärmere, von Müller benutzte Chromhydroxyd schwerer löslich war als unseres, trotzdem in den beiden 2 g-Ansätzen von Fig. 2 der Ansatz mit wasserärmerem Präparat natürlich mehr Chrom enthielt. Diese Tatsache ergibt sich ausserdem schon aus einem Vergleich der Löslichkeitskurven von E. Müller und von uns[1]).

III. Was schliesslich die von E. Müller entwickelte neue Auffassung der Alterung des Chromhydroxydes angeht, nach der diese Alterung in der Hauptsache auf einer Polymerisation der Chromhydroxydmoleküle in einer festen Lösung von polymerem und monomerem Chromhydroxyd beruht[2]), so muss ohne weiteres zugegeben werden, dass diese Anschauung nicht allein den von ihm beobachteten und von uns bestätigten Tatsachen vollkommen gerecht wird, sondern auch speziell für das auffallenderweise stets amorphe[3]) Chromhydroxyd etwas sehr Verlockendes an sich hat[4]). Doch stösst z. B. die Anwendung dieser Anschauung auf die von uns untersuchte kristallinische Tonerde, die das Kristallgitter des Hydrargillit[5]) besitzt, auf Schwierig-

[1]) Vgl. loc. cit.

[2]) Loc. cit., S. 372.

[3]) Vgl. Fricke und Wever, Zeitschr. f. anorg. Chemie **136**, 321 ff. (1924).

[4]) Die Schwierigkeit der Annahme der Diffusion in einem festen Körper, wie sie bei der Auflösung mitspielen soll, trotzdem derartige Diffusionen bekanntlich enorm langsam vor sich gehen, könnte dadurch wegfallen, dass infolge der grossen Kleinheit der einzelnen Chromhydroxydteilchen auch die für die monomeren Moleküle zu durchwandernden Weglängen sehr klein anzunehmen sind und dass $Cr(OH)_3$ unter Lauge stets ausgesprochen den Charakter eines Geles hat, also eines Systemes, in dem Diffusionen noch rel. leicht vor sich gehen.

[5]) Loc. cit.

keiten, da wir in diesem Gitter doch wohl ein solches Gleichgewicht nicht mehr annehmen können. Trotzdem zeigt auch diese Tonerde eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit von Menge und Zeit. Auch hat E. Müller eine solche Abhängigkeit für das relativ sehr schnell in kristallinische Form übergehende $Be(OH)_2$ bemerkt.

Man muss zur Erklärung dieser Erscheinung für die beiden zuletzt genannten Stoffe deshalb wohl auf das zurückgehen, was unbedingt durch die von Müller gefundene Abhängigkeit der Löslichkeit zunächst einmal von der Menge erwiesen ist, nämlich, dass die betreffenden Bodenkörper nicht einheitlich sein können, sondern aus einem Gemenge, wahrscheinlich wohl einer ganzen Skala von verschieden löslichen, d. h. verschieden alten Formen desselben Hydroxydes bestehen. Hierbei kann man ruhig bei den früher mitgeteilten und grossenteils experimentell bewiesenen Auffassungen der Alterungserscheinungen der verschiedenen Metallhydroxyde[1]) bleiben.

Anders aber liegen die Verhältnisse bezüglich der trotz dauernden Schüttelns sehr langsamen Erreichung der Sättigung der Lösungen dieser Metallhydroxyde in Laugen. Hier kommt man offenbar mit den bisherigen Anschauungen allein nicht aus.

Um einen Überblick über diese Verhältnisse zu gewinnen, wollen wir zunächst einmal versuchen, den Auflösungsvorgang eines aus beliebig vielen Altersstufen ein und desselben Stoffes bestehenden Bodenkörpers formal klarzulegen.

Für den Auflösungsprozess eines einheitlichen Stoffes in irgendeinem Lösungsmittel gilt bei energischer, gleichmässiger Rührung unter Annahme einer konstanten Oberfläche des aufzulösenden Stoffes bei konstanter Temperatur die einfache Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(c - x), \tag{1}$$

worin c die Löslichkeit des Stoffes, x die zur Zeit t erreichte Konzentration und K eine Konstante bedeuten.

Besteht der Bodenkörper aus n der Einfachheit halber zunächst als von gleicher Oberfläche angenommenen Anteilen desselben Stoffes mit den Löslichkeiten c_1, c_2, c_3 usw. bis c_n, so erhalten wir, wenn K für den ganzen Bodenkörper weiter gilt:

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{(c_1 - x) + (c_2 - x) \cdots + (c_n - x)}{n}$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 143 (1920); **30**, 393 (1924); Zeitschr. f. anorg. Chemie **182**, 273 (1923); **134**, 344 (1924); **136**, 321 (1924).

oder

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{\sum_1^n (c_\nu - x)}{n} = K\left(\frac{\sum_1^n c}{n} - x\right);$$

$\frac{\sum_1^n c}{n}$ ist aber weiter nichts als das arithmetische Mittel der verschiedenen c. Nennen wir dieses Mittel c^*, so resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = K(c^* - x). \qquad (2)$$

Da c^*, wie eine einfache Überlegung zeigt, die jetzt in der Lösung erreichbare maximale Sättigung darstellt[1]), so muss, da die beiden K gleich sein sollen, auch die Sättigungsgeschwindigkeit nach Gleichung (2) die gleiche sein, wie nach Gleichung (1). (Dies wird in bekannter Weise am besten klar, wenn man in die integrierte Form von Gleichung (2),

$$t = \frac{1}{K}\ln\frac{c^*}{c^* - x},$$

bei gleichem K verschiedene Werte von c^* einsetzt und x jedesmal durch einen gleichen Bruchteil von c^* ausdrückt. Man bekommt dann für t dieselben Werte.)

Die besondere Langsamkeit des Auflösungsprozesses von $Cr(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ in Alkalilauge ist also auch nach Gleichung (2) nur unter Annahme eines besonders kleinen Wertes für K zu verstehen.

Nimmt man weiter für jeden der verschieden löslichen Anteile des Bodenkörpers auch ein besonderes K an, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(c_1 - x) + k_2(c_2 - x)\cdots + k_n(c_n - x)}{n} = \frac{\sum_1^n k_\nu (c_\nu - x)}{n};$$

und hieraus:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2 \cdots + k_n c_n}{n} - \frac{x(k_1 + k_2 \cdots + k_n)}{n};$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 + k_2 \cdots + k_n}{n}\left(\frac{k_1 c_1 + k_2 c_2 \cdots + k_n c_n}{k_1 + k_2 \cdots + k_n} - x\right)$$

oder, wenn wir das arithmetische Mittel der verschiedenen k mit k^* bezeichnen:

[1]) Wenn alle Bodenkörperanteile in genügend grossem Überschuss vorhanden sind.

$$\frac{dx}{dt} = k^* \left(\frac{\sum_1^n kc}{nk^*} - x \right)^{1)} ; \qquad (3)$$

d. h. wir bekommen wieder eine Gleichung, welche den Gleichungen (1) und (2) genau entsprechend gebaut ist, indem nur K durch das arithmetische Mittel aller k[2]) und c durch den aus lauter Konstanten zusammengesetzten Bruch in der Klammer ersetzt ist. Ohne die Annahme ganz besonderer Kleinheit der einzelnen k kann man auch nach dieser Gleichung die Langsamkeit der Sättigung einer Chromit- oder Aluminatlösung nicht erklären. Dies würde sich offenbar auch dann nicht ändern, wenn man obige Gleichungen noch mehr dem wirklichen Prozess anpasste und z. B. die Verminderung der leichter löslichen und Vermehrung der schwerer löslichen Formen während des Auflösungsvorganges berücksichtigte usw.

Es bliebe also immer noch die Frage nach dem Grund der auffallenden Kleinheit der Auflösungskonstanten für die betreffenden Metallhydroxyde zu erledigen. Man braucht sich hierzu nicht unbedingt auf den Boden der Anschauung Erich Müllers zu stellen, wenn man folgendes, zunächst einmal für Chromhydroxyd, bedenkt:

Das von Erich Müller verwandte, über Schwefelsäure getrocknete Präparat hatte ungefähr die Zusammensetzung $Cr_2O_3 . 6H_2O$, unser an Luft getrocknetes ungefähr $Cr_2O_3 . 9H_2O$. Beide Präparate sind pulvrig und sind, auch wenn sie vorher unter Lauge stark gealtert waren, aus einem wesentlich feuchteren, mehr gelartigen Zustande unter Wasserverlust entstanden, so dass man annehmen muss, dass der Wassergehalt des Hydroxydes im Gleichgewicht mit darüber stehender Lauge wesentlich grösser ist als $9H_2O$ pro Cr_2O_3. Die Langsamkeit des Inlösunggehens könnte deshalb eventuell auf Grund der Annahme gedeutet werden, dass der Auflösung des Chromhydroxydes eine träge verlaufende Rehydratation vorangehen muss. Mit dieser Anschauung würde auch die aus unseren obigen Versuchen und aus einem Vergleich der Löslichkeitswerte in E. Müllers und unserer früheren Arbeit hervorgehende Tatsache in Einklang stehen,

[1]) In allen obigen Gleichungen steckt die stillschweigende Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante der Auflösung dieselbe ist, wie die der Wiederabscheidung auf dem Bodenkörper aus übersättigter Lösung.

[2]) Man kann in der Ableitung, was vielleicht für Gleichung (3) noch anschaulicher ist, natürlich auch den Faktor $\frac{1}{n}$ weglassen und dafür die einzelnen k von vornherein n-mal kleiner annehmen.

dass die wasserärmere Form tatsächlich schwerer löslich ist, als die wasserreichere.

Aber auch diese Anschauung lässt sich, ebenso wie die E. Müllers, nicht ohne weiteres auf das kristallinische Aluminiumhydroxyd anwenden. Letzteres besitzt konstant die Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3H_2O$, und man müsste die weitere Annahme machen, dass auch hier der Auflösung eine träge verlaufende, stärkere Hydratation vorangehen muss, d. h. es müsste ein Gleichgewicht der gewöhnlichen Form mit kleinen, eventuell kolloidal gelösten Mengen einer wasserreicheren Form bestehen. Es sind nun tatsächlich einige Belege für das regelmässige Vorkommen kolloidaler Tonerde in Aluminatlösungen experimentell aufgefunden worden[1]). Hierdurch erscheint obige Annahme gestützt, aber natürlich absolut nicht erwiesen.

Am einfachsten und einleuchtendsten erscheint mir noch die Auffassung das Beobachtete zu erklären, dass der Auflösungsvorgang dieser Metallhydroxyde in einem Herauslösen der noch ungeordneten[2]) aus einem kompliziert gebauten Gerüst geordneter Moleküle (d. h. einem lückenhaften Gitter) besteht. Für das kristallgitterlose Chromhydroxyd wäre dann im Sinne Erich Müllers der Begriff der Ordnung durch den der Polymerie zu ersetzen. Allerdings dürften dann die von uns verwandten Präparate von kristallinischer Tonerde noch nicht vollkommen kristallinisch gewesen sein, und für vollkommen kristallinisches und genügend grobteiliges Tonerdehydrat müsste nicht allein die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Menge, sondern vor allem auch die langsame Erreichung der maximalen Sättigung wegfallen. Versuche in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

Bezüglich der beiden von E. Müller und von uns verwandten Präparate von Chromhydroxyd ($Cr_2O_3 . 6H_2O$ und $Cr_2O_3 . 9H_2O$)[3]) sei noch hervorgehoben, dass wir alle unsere Präparate durch Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure schnell in die wasserärmere Form E. Müllers überführen konnten und dass auch in der Hitze mit NH_3 gefällte Präparate unsere Zusammensetzung annahmen, wenn man sie die erforderliche Zeit nur an der Luft trocknete. Wie wir auch früher annahmen[4]), beruht der verschiedene Wassergehalt also nur auf der verschiedenen Art des Trocknens.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 149 ff. (1920).
[2]) und daher leichter löslichen
[3]) Vgl. Erich Müller, loc. cit., S. 382.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 277 (1923).

Zusammenfassung.

1. Zwei alternde Metallhydroxyde, ein kristallinisches Aluminiumhydroxyd und ein amorphes Chromhydroxyd, zeigten in Übereinstimmung mit Befunden Erich Müllers[1]) eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit in Alkalilauge von der Menge des Bodenkörpers und ein trotz Schüttelns und sehr grosser Oberfläche nur ausserordentlich langsames Inlösunggehen.

2. Aus ersterer Eigenschaft und anderen Erscheinungen wurde auf Inhomogenität der betreffenden Hydroxyde (viele Altersstufen nebeneinander) geschlossen. Einige möglichen Gründe der zweiten Eigenschaft wurden diskutiert, da die von E. Müller[2]) für die Erscheinungen beim amorphen[3]) Chromhydroxyd gegebene Erklärung sich nicht ohne weiteres auf das krist.[3]) $Al(OH)_3$ übertragen lässt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924).

[2]) Loc. cit.

[3]) Vgl. Fricke und Wever, Zeitschr. f. anorg. Chemie **136**, 322 (1924).

Münster i. Westf., 10. August 1924.

Der Mechanismus der Oxydation des Jodions durch Ferricyanion und Ferriion.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 11. 9. 24.)

M. Bodenstein und S. C. Lind[1]) fanden bei der Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs aus den Elementen in der Gasphase, dass Bromwasserstoff (während der Reaktion entstanden oder vorher zugesetzt) die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Dabei liegt das Gleichgewicht soweit zugunsten der Bromwasserstoffbildung, dass die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gegenreaktion nicht in Frage kommt. Bodenstein und Lind fassen ihre Resultate in folgender (empirisch gefundener) Differentialgleichung zusammen:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\cdot[Br_2]^{1/2}}{5+\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

K. F. Herzfeld[2]) ist es später gelungen, diese Differentialgleichung unter Annahme folgenden Reaktionsschemas abzuleiten:

Als primäre Reaktion erfolgt

$$H_2 + Br \rightarrow HBr + H$$

mit der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante k_1.

Als sehr rasche miteinander konkurrierende Folgereaktion verlaufen:

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_2, und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1906).
[2]) Ann. d. Physik (4) **59**, 635 (1919).

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_3.

Schliesslich sei noch die Dissoziationskonstante des Brommoleküls gegeben:

$$\frac{[Br]^2}{[Br_2]} = K.$$

Dann ergibt sich auf Grund der Herzfeldschen Berechnung:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_1[Br][H_2]}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[HBr]}{[Br_2]}} = \frac{2k_1 \cdot \sqrt{K}\,[H_2]\cdot[Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Diese Gleichung stimmt aber mit der von Bodenstein und Lind empirisch gefundenen Gleichung überein.

Es sollen nun im Folgenden zwei Reaktionen näher beschrieben werden, bei denen ebenfalls der eine Endstoff eine analoge verzögernde Wirkung ausübt.

Die Bruttogleichungen dieser Reaktionen lauten:

und

$$\left.\begin{aligned} 2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' &\rightarrow 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \\ 2\,Fe^{\cdots} \quad + 2\,J' &\rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} \quad + J_2 \end{aligned}\right\} \text{(in wässeriger Lösung).}$$

Die Kinetik der Reaktion

$$2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightarrow 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2$$

ist schon von F. G. Donnan und R. Le Rossignol[1]) und später sehr ausführlich von G. Just[2]) untersucht worden.

Nach Just ist die Bildungsgeschwindigkeit des Ferrocyanions proportional der Konzentration der Ferricyanionen und proportional dem Quadrat der Konzentration der Jodionen. Ferrocyanionen hemmen die Reaktion. Neutralsalze beschleunigen die Reaktion stark. Die Versuche waren nach der Kompensationsmethode von W. Harcourt und V. Esson[3]) angestellt derart, dass das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat weggefangen wurde und jeweils die Zeit gemessen wurde, die zu einem bestimmten Stoffumsatz (entsprechend dem ursprünglichen Thiosulfatzusatz) benötigt wurde, da der Verbrauch des Thiosulfats zu Tetrathionat durch die Reaktion des nunmehr frei auftretenden Jods mit Stärke leicht zeitlich genau festgelegt werden konnte. Gleichzeitig

[1]) Journ. of the Chemical Soc. **83**, 703 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 513 (1908).
[3]) Phil. Trans. **157**, 117 (1867).

hat diese Methode den Vorteil, dass die Jodionenkonzentration während der Versuchsdauer konstant bleibt. Es ist von Just nachgewiesen worden, dass eine Störung durch die Gegenwart von Thiosulfat nicht verursacht wird.

In Analogie zur Bromwasserstoffbildung wurde nun folgendes Reaktionsschema aufgestellt, das qualitativ die Verzögerung durch Ferrocyanionen ergibt und dessen quantitative Folgerungen geprüft werden sollen:

Als primäre Reaktion wird angenommen:

$$Fe(CN)_6''' + 2J' \rightarrow Fe(CN)_6'''' + J_2'$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 und als Folgereaktionen:

$$J_2' + Fe(CN)_6''' \rightarrow J_2 + Fe(CN)_6''''$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 und

$$J_2' + Fe(CN)_6'''' \rightarrow 2J' + Fe(CN)_6'''$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_3.

Dabei ist als hypothetisches Zwischenprodukt ein Dijodion (J_2', Anlagerungsprodukt eines Jodatoms an ein Jodion) angenommen, das eine analoge Rolle wie das H-Atom bei der Bromwasserstoffbildung spielt.

Es folgt aus obigem Schema für die zeitliche Änderung der Konzentration des Dijodions die Differentialgleichung:

$$\frac{d[J_2']}{dt} = k_1 \cdot [J']^2 \cdot [Fe(CN)_6'''] - k_2[J_2'][Fe(CN)_6'''] - k_3[J_2'][Fe(CN)_6''''].$$

Nun aber ist die Konzentration des Dijodions im Vergleich zu allen anderen Konzentrationen sehr klein, so dass die zeitliche Änderung gleich 0 gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich für die Konzentration des Dijodions:

$$[J_2'] = \frac{k_1 \cdot [J']^2 [Fe(CN)_6''']}{k_2[Fe(CN)_6'''] + k_3[Fe(CN)_6'''']}.$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit des Jods ergibt sich aber:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k_2 \cdot [Fe(CN)_6'''] \cdot [J_2'] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [J']^2 \cdot [Fe(CN)_6''']^2}{k_2[Fe(CN)_6'''] + k_3[Fe(CN)_6'''']}$$

$$= \frac{k_1 \cdot [Fe(CN)_6'''][J']^2}{1 + \frac{k_3[Fe(CN)_6'''']}{k_2[Fe(CN)_6''']}}.$$

Da nun auf 1 Molekül entstandenes Jod gemäss der stöchiometrischen Gleichung zwei Ferricyanionen verschwinden und zwei Ferro-

cyanionen entstehen, gilt für die zeitliche Änderung der Ferricyanionen- bzw. Ferrocyanionenkonzentration die folgende Gleichung:

$$-\frac{d[Fe(CN)_6'''']}{dt} = \frac{d[Fe(CN)_6''']}{dt} = \frac{2k_1[Fe(CN)_6''''] \cdot [J']^2}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[Fe(CN)_6'''']}{[Fe(CN)_6''']}}.$$

Die aufgestellte Differentialgleichung gibt nun ohne weiteres eine einfache Erklärung für folgende bei den Versuchen bei 34·7° sowohl von Donnan und Le Rossignol als auch von Just gefundene Anomalie. Die Anfangsgeschwindigkeiten in jeder Versuchsreihe sind zwar proportional der Konzentration der Ferricyanionen, die während der einzelnen Versuchsreihe berechneten Konstanten der ersten Ordnung nehmen aber mit wachsender Versuchsdauer regelmässig ab; dagegen erweisen sich die Konstanten der zweiten Ordnung als konstant, sind aber ungefähr umgekehrt proportional den Anfangskonzentrationen an Ferricyanion.

Bezeichnet man die Anfangskonzentration an Ferricyanion mit a, die (konstante) Konzentration an Jodion mit c und die laufend entstandene Konzentration an Ferrocyanion mit x, so dass die der Ferricyanionen $a - x$ ist, so lautet die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_1(a-x)c^2}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{x}{a-x}}.$$

Zur Wiedergabe der bei 34·7° angestellten Versuche ist $\frac{k_3}{k_2} = 1$ zu setzen, also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_1(a-x)c^2}{1 + \frac{x}{a-x}} = \frac{2k_1c^2}{a} \cdot (a-x)^2.$$

Dies ist die Differentialgleichung für Reaktionen 2. Ordnung mit der Besonderheit, dass der Proportionalitätsfaktor $\frac{2k_1c^2}{a}$ umgekehrt proportional der Anfangskonzentration ist, genau so wie es dem Experiment entspricht.

Bei anderen Temperaturen stimmt dieser einfache Ansatz nicht mehr; $\frac{k_3}{k_2}$ kann nicht mehr gleich 1 gesetzt werden.

Grösserer Übersichtlichkeit halber soll $2k_1c^2 = k$ gesetzt werden und $\frac{k_3}{k_2} = k'$. Dann wird:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+k' \cdot \frac{x}{a-x}} = \frac{k(a-x)^2}{a+x(k'-1)} .$$

Durch Integration ergibt sich:

$$kt = a\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) + (k'-1) \cdot \left\{a\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) - \ln \frac{a}{a-x}\right\}$$

was umgeformt werden kann in

$$1 = \frac{k'a}{k}\left[\frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)\right] - \frac{k'-1}{k}\left[\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}\right].$$

Die Ausdrücke

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

und

$$K_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$$

sind von Just als Geschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Ordnung schon berechnet worden, sie erwiesen sich aber während der einzelnen Versuchsreihen als nicht konstant. Nach obiger Gleichung sind die Ausdrücke K_1 und K_2 linear voneinander abhängig.

$$1 = \left(\frac{k'a}{k}\right) K_2 - \left(\frac{k'-1}{k}\right) K_1.$$

Die Richtigkeit der angenommenen Differentialgleichung lässt sich nun leicht prüfen, indem man K_1 als Abszisse und K_2 als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem einträgt; die den einzelnen Wertpaaren (K_1, K_2) entsprechenden Punkte müssen dann auf einer Graden liegen. Das ist auch der Fall — bis auf die Punkte der den kleinsten Reaktionszeiten entsprechenden Wertpaare K_1, K_2.

Auch bei 34·7° sind die den kleinsten Reaktionszeiten entsprechenden Ausdrücke

$$\frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$$

nicht unerheblich grösser als bei grösseren Reaktionszeiten. Gerade bei kleinen Reaktionszeiten ist aber die Möglichkeit einer experimentellen Störung nicht ausgeschlossen, so dass die Versuche über die Oxydation des Jodions durch Ferricyanion von mir noch einmal aufgenommen wurden, insbesondere auch unter dem Gesichtspunkt, von vorherein bestimmte Zusätze von Ferrocyanion zu machen.

Gleichzeitig sollte aber auch der Einfluss von Neutralsalzen noch strenger eliminiert werden. Nach Justs Beobachtungen verursacht nämlich eine Erhöhung der Kaliumionenkonzentration von etwa 0·5 auf etwa 1·0 eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. In einer Arbeit, die vom Standpunkt praktisch vollständiger Dissoziation der sogenannten starken Elektrolyte ausgeht und alle scheinbaren Anzeichen unvollständiger Dissoziation auf interionische elektrostatische Kräfte zurückführt, hat J. N. Brönsted[1]) darauf hingewiesen, dass Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Ionen durch Neutralsalzzusatz beschleunigt werden müssen. Um sich von diesem Neutralsalzeffekt frei zu machen, der alle Konzentrationsveränderungen eines der reagierenden Ionen begleitet, hat Brönsted vorgeschlagen, die Neutralsalzkonzentration möglichst konstant zu halten, indem man einen indifferenten Elektrolyten in grossem Überschuss zusetzt, sofern eine Messung im Gebiet genügend verdünnter Lösungen praktisch undurchführbar ist. Da Brönsted in seinen letzten Veröffentlichungen ferner darauf hingewiesen hat, dass die „Aktivitätskoeffizienten" der Ionen hauptsächlich von Wertigkeit und Art der in der Lösung gleichzeitig vorkommenden entgegengesetzt geladenen Ionen abhängen, ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, bei einer Reaktion zwischen Anionen die Kationenkonzentration konstant zu halten und dadurch noch schärfer den Neutralsalzeffekt aus allen Messungen zu eliminieren.

Die experimentelle Untersuchung wurde in folgender Weise vorgenommen: In einem Pulvergläschen wurden 10 ccm einer 3 m *KCl*-Lösung, 1 ccm einer 5·0 m *KJ*-Lösung, 1 ccm einer 1% Stärkelösung und wechselnde Mengen von Kaliumferrocyanid[2]), Kaliumferricyanid[1]), Natriumthiosulfat, Kaliumsulfat (um die Kaliumionenkonzentration für jeden Versuch gleich zu machen) und Wasser bei einem Gesamtvolumen von 20 ccm gemischt, sodann wurde die Zeit bis zum Auftreten der Jodstärkereaktion gemessen. Die Mischung wurde in der Weise vorgenommen, dass 17 ccm Flüssigkeit im Pulverfläschchen sich befanden (darunter Thiosulfat und Jodid), während 3 ccm (darunter das Ferricyanid) in einem Glasglöckchen waren, das in dem Pulverfläschchen stand (mit einem Flüssigkeitstropfen an die Wand des Pulverfläschchens angeklebt). Nachdem die Flüssigkeiten in einem Thermostaten die gewünschte Temperatur von 15° angenommen hatten, wurde heftig umgeschüttelt, so dass das Glöckchen zerbrach und die Lösungen in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); vgl. dazu N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

[2]) Präparate „zur Analyse" von Kahlbaum.

kürzester Frist gemischt waren[1]). Dann wurde das Pulverfläschchen in den Thermostaten zurückgebracht und die Zeit bis zum Farbumschlag gemessen.

Die Thiosulfatmenge war derart bemessen, dass sich gerade immer 10·03% des Ferricyanids umsetzten, die Konzentration der einwertigen Kationen ($K^{\cdot}$ und ganz wenig $Na^{\cdot}$ aus dem Natriumthiosulfat) betrug stets: 1·898, die der Chlorionen stets 1·50.

Die Konzentration des Jodions c war stets 0·25; sie wurde nicht variiert, da die zweite Ordnung für das Jodion durch die Versuche Justs genügend sichergestellt erschien. Die Anfangskonzentration an Ferricyanid sei wieder mit a, die zur Zeit t mit $a - x$, die Anfangskonzentration des Ferrocyanids mit b, die zur Zeit t mit $b + x$ bezeichnet, so dass die Differentialgleichung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2k_1 \cdot c^2 \cdot (a - x)}{1 + k' \dfrac{b + x}{a - x}}.$$

Durch Integration ergibt sich:

$$t = \frac{a + k'b}{2k_1 c^2}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right) + \frac{k' - 1}{2k_1 c^2}\left\{a\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right) - \ln\frac{a}{a - x}\right\}.$$

Dieser Ausdruck wird am zweckmässigsten in folgender Form geschrieben:

$$t = \frac{1}{2k_1 c^2}\left\{\ln\frac{1}{1 - \dfrac{x}{a}} + k'\left(\frac{\dfrac{x}{a}}{1 - \dfrac{x}{a}} - \ln\frac{1}{1 - \dfrac{x}{a}}\right)\right\} + \frac{b}{a} \cdot \frac{k'}{2k_1 c^2} \cdot \frac{\dfrac{x}{a}}{1 - \dfrac{x}{a}}.$$

Da nun während aller Versuche sowohl $\frac{x}{a} = 0{\cdot}1003$ als $c = 0{\cdot}25$ war, müssen sich alle t als lineare Funktion von $\frac{b}{a}$ wiedergeben lassen. Am raschesten überblickt man das, wenn in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $\frac{b}{a}$ als Abszisse und t als Ordinate eingezeichnet wird; die den einzelnen Wertpaaren $\frac{b}{a}$, t entsprechenden

[1]) Zur Versuchsmethodik vgl. E. Abel und A. Fürth, Zeitschr. f. physik. Chemie 107, 313 (1923).

Punkte sollten auf einer Geraden liegen. Das ist der Fall in einem Bereich von $\frac{b}{a} = 0{\cdot}1$ bis $\frac{b}{a} = 2{\cdot}5$. Der Punkt für $\frac{b}{a} = 0$ fällt allerdings heraus. Die Abweichung liegt zwar nur wenig ausserhalb der maximalen Fehlergrenze [1]), ist aber zweifellos reell, wie eine Wiederholung der Versuchsreihe mit Arsenit statt Thiosulfat zeigt und wie sie auch schon in den Versuchen von Donnan und Le Rossignol sowie bei Just aufgefunden wurde. Eine Erklärung konnte bisher leider nicht gegeben werden.

In Tabelle 1 sind die beobachteten Werte zusammengestellt.

Tabelle 1.

a	$\frac{b}{a}$	t (mit Thiosulfat) in sec.	t (mit Arsenit) in sec.	t ber.
0·01	0	648, 652, 627	663, 658	700
0·01	0·2	736		734
0·01	0·4	775		768
0·01	0·5	778, 781	786	785
0·01	1·0	871	893	870
0·01	1·5	945, 939	980	955
0·01	2·0	1048	1050	1040
0·01	2·5	1128, 1127		1125
0·02	0	630, 632		700
0·02	0·1	718, 715		717
0·02	0·2	720		734
0·02	0·5	770, 783		785
0·02	1·0	859, 850		870
0·04	0	607		700

Die mit höheren Anfangskonzentrationen an Ferricyanid durchgeführten Versuche weisen zwar etwas geringere Reaktionszeiten auf, doch kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob dieser Effekt reell ist, da der Neutralsalzeffekt nicht vollkommen ausgeglichen ist. Die Versuche mit Arsenit weisen hingegen zu grosse Zeiten auf, auch das dürfte auf einem nicht eliminierten Neutralsalzeffekt beruhen (die Arsenitlösung enthielt von der Herstellung 5 % Natriumbikarbonat, was bei der Bemessung des Kaliumsulfatzusatzes zum Reaktionsgemisch berücksichtigt wurde). Aus der Lage der Geraden, die die Beobachtungspunkte am besten verbindet $\left(\text{mit Ausnahme der Werte für } \frac{b}{a} = 0\right)$ berechnet sich als Gleichung:

$$t = 700 + \frac{b}{a} \cdot 170.$$

[1]) Maximale Fehler in t etwa $\pm 3\,\%$.

Die nach dieser Formel berechneten Werte t sind gleichfalls in Tabelle 1 aufgenommen.

Durch Vergleich mit der auf S. 267 entwickelten Gleichung ergibt sich

$$\frac{k'}{2 \cdot k_1 c^2} \cdot \frac{\frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{a}} = 170,$$

$$\frac{1}{2 k_1 c^2} \left(\ln \frac{1}{1 - \frac{x}{a}} + k' \left\{ \frac{\frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{a}} - \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{a}} \right\} \right) = 700.$$

Setzt man die Zahlenwerte für $c = 0{\cdot}25$ und $\frac{x}{a} = 0{\cdot}1003$ ein, so erhält man schliesslich die Werte

$$k_1 = 0{\cdot}00122 \text{ und } \frac{k_3}{k_2} = k' = 0{\cdot}233$$

gültig für 15°,

$$[K'] = 1{\cdot}90, \quad [Cl'] = 1{\cdot}5, \quad [J'] = 0{\cdot}25,$$

Konzentrationen in Mol pro Liter gerechnet, Zeit in Sekunden.

Aus den Versuchen von A. Schükarew[1]) über die Reaktion

$$2\,Fe''' + 2\,J' \rightarrow 2\,Fe'' + J_2$$

geht hervor, dass die Anfangsgeschwindigkeit (d. h. so lange die Ferroionenkonzentration klein ist im Vergleich zur Ferriionenkonzentration) proportional der Konzentration an Ferriionen und proportional dem Quadrat der Jodionenkonzentration ist.

Qualitativ gehaltene Vorversuche ergaben, dass Ferroionen die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern. Diese Tatsachen führten zur Aufstellung folgenden Reaktionsschemas, das vollkommen analog dem Schema der Umsetzung zwischen Ferricyanion und Jodion ist:

Primärreaktion: $Fe''' + 2\,J' \rightarrow Fe'' + J_2'$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_1

und als Folgereaktionen: $Fe''' + J_2' \rightarrow Fe'' + J_2$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_2

sowie $Fe'' + J_2' \rightarrow Fe''' + 2\,J'$

mit der Geschwindigkeitskonstante k_3.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 353 (1901).

Es wird also auch wieder ein Dijodion als instabiles Zwischenprodukt angenommen.

Die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit lautet vollkommen analog:

$$-\frac{d[Fe^{\cdots}]}{dt} = \frac{d[Fe^{\cdot\cdot}]}{dt} = \frac{2\,k_1[Fe^{\cdots}][J']^2}{1+\frac{k_3}{k_2}\cdot\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdots}]}}.$$

Die Prüfung dieser Differentialgleichung wurde in gleicher Weise wie bei der Reaktion mit Ferricyanid vorgenommen und ergab eine völlige Bestätigung. Es wurde ferner festgestellt, dass die Kompensationsmethode von Esson und Harcourt auch in diesem Falle einwandfrei ist. Für einen Neutralsalzgehalt an KCl gleich 1·5 Mol pro Liter, einen Salzsäuregehalt von 0·1 Mol pro Liter und die Temperatur von 15° C. ergab sich $k_1 = 0{\cdot}824$ $\frac{k_3}{k_2} = 0{\cdot}70$ (Konzentrationen in Mol pro Liter, Zeit in Sekunden gerechnet).

Nach Abschluss dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von von N. Sasaki[1]) über die Kinetik der Reaktion zwischen Ferriion und Jodion. Seine experimentellen Befunde stimmen im wesentlichen mit den meinigen überein. Allerdings findet Sasaki keine Proportionalität mit dem Quadrat der Jodionenkonzentration, sondern mit einer etwas niederen Potenz, was dafür spricht, dass bei sehr kleinen Jodionenkonzentrationen als Primärreaktion auch erfolgt:

$$Fe^{\cdots} + J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J.$$

Das freie Jodatom bildet wahrscheinlich dann zunächst mit einem Jodion J' ein Dijodion J_2', das dann in der oben angegebenen Weise weiterreagiert. Bei meinen Versuchen war ein Abweichen von der Proportionalität mit dem Quadrat der Jodionenkonzentration nicht beobachtbar, wohl weil die Konzentrationen an Jodid überhaupt höher waren (0·02 bis 0·04); auch war der Neutralsalzzusatz anders bemessen.

Die von Sasaki gegebene Erklärung der Differentialgleichung ist wesentlich allgemeiner gehalten als das hier entwickelte spezielle Schema, das jedenfalls den Vorzug grösserer Durchsichtigkeit in den Einzelreaktionen hat.

Es soll noch bemerkt werden, dass die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion, der Oxydation des Ferroions durch Jod, nach R. C. Banerji und N. R. Dhar[2]) proportional der Ferroionenkonzen-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 215, 291 (1924).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 172 (1924).

tration und proportional der Jodkonzentration ist, entsprechend dem Vorgang:

$$Fe^{\cdot\cdot} + J_2 \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J_2'.$$

Das Dijodion unterliegt dann wieder zwei möglichen Folgereaktionen; insgesamt lässt sich somit die Einstellung des Gleichgewichts im System

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

wiedergeben durch die Gleichung:

$$-\frac{d[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{dt} = \frac{d[Fe^{\cdot\cdot}]}{dt} = \frac{2k_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][J']^2}{1 + \frac{k_2}{k_3}\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}} - \frac{2k_4[Fe^{\cdot\cdot}][J_2]}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}}.$$

Schliesslich wurde noch ins Auge gefasst die Reaktion:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 4J' \rightarrow 2CuJ + J_2$$

näher zu untersuchen und mit der Reaktion

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

in geeigneter Weise zu koppeln.

E. Oliveri Mandalà[1]) hat die Reaktion zwischen Cupriion und Jodion untersucht und hat aus seinen Versuchen auf die Gleichung:

$$-\frac{d[Cu^{\cdot\cdot}]}{dt} = k \cdot [Cu^{\cdot\cdot}][J']^2$$

geschlossen.

Bedenklich erscheint zunächst, dass auf die Gegenreaktion gar keine Rücksicht genommen worden ist.

Ferner haben eigene orientierende Vorversuche ergeben, dass das ausfallende Cuprojodid die Reaktion beschleunigt. Dadurch wird die Reaktion (abgesehen vom Anfangsstadium) zu einer heterogen katalytischen Reaktion mit undurchsichtigen Bedingungen. Eine nähere Untersuchung unterblieb daher.

Derartige Verzögerungen durch die Reaktionsprodukte (unabhängig von der Bruttogegenreaktion nach dem Massenwirkungsgesetz) geben wertvolle Hinweise über die auftretenden Zwischenreaktionen und Zwischenprodukte, wie im vorstehenden schon gezeigt wurde. An einem allgemeinen Beispiel soll das noch näher erörtert werden. Gegeben sei die praktisch vollständig von links nach rechts verlaufende Reaktion

$$2A_1 + B_1 \rightarrow 2A_2 + B_2$$

[1]) Gazzetta Chimica italiana **40**, I, 110 (1910).

(Bruttogleichung). Ferner sei bekannt, dass bei Abwesenheit der Endprodukte die Geschwindigkeit proportional dem Produkt der Konzentrationen an A_1 und B_1 sei. Dann ist erstens das Reaktionsschema möglich:

Primärreaktion $A_1 + B_1 \rightarrow A_2 + B^*$ (B^* ein instabiles
Folgereaktion $A_1 + B^* \rightarrow A_2 + B_2$ Zwischenprodukt),

ferner aber auch mit gleicher Berechtigung das Reaktionsschema:

Primärreaktion $A_1 + B_1 \rightarrow A^* + B_2$ (A^* ein instabiles
Folgereaktion $A_1 + A^* \rightarrow A_2 + A_2$ Zwischenprodukt).

Falls aber die Reaktionsendprodukte zugesetzt werden, kann nach dem ersten Schema als hemmende Folgereaktion die Umkehrung der Primärreaktion stattfinden:

$$B^* + A_2 \rightarrow A_1 + B_1$$

Im zweiten Falle aber:

$$A^* + B_2 \rightarrow A_1 + B_1.$$

Im ersten Falle erhält man als Differentialgleichung:

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = \frac{k_1[A_1][B_1]}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[A_2]}{[A_1]}}$$

entsprechend einer hemmenden Wirkung des Endproduktes A_2. Im zweiten Falle lautet aber die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = \frac{k_1[A_1][B_1]}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{[B_2]}{[A_1]}}$$

entsprechend einer hemmenden Wirkung des Endproduktes B_2. Beobachtbar braucht diese Verzögerung nicht zu sein; falls sie aber beobachtbar ist, kann eine eindeutige Entscheidung zwischen dem ersten und zweiten Reaktionsschema getroffen werden.

Eine Anwendung ergibt sich z. B. in der Theorie der Primäroxyde. W. Manchot[1]) formuliert die Oxydation von Ferrosalz durch Bichromat derart, dass sechswertiges Chrom mit zweiwertigem Eisen sich zu dreiwertigem Chrom und fünfwertigem Eisen umsetzt, das dann entweder das zweiwertige Eisen oder geeignete Akzeptoren wie Jodion rasch weiter oxydiert. R. Luther[2]) glaubt dagegen, dass das sechswertige Chrom sich mit zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem Eisen und fünfwertigem Chrom umsetzt, das dann entweder das zweiwertige

[1]) Lieb. Ann. **325**, 105 (1902).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 1 (1907).

Eisen oder einen geeigneten Akzeptor wie Jodion rasch weiter oxydiert. Nun hat C. Benson [1]) gefunden, dass Ferrisalz die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark vermindert, während Chromisalz wirkungslos ist. Dies ist aber eine unbedingte Stütze für die Ansicht von R. Luther. Ob allerdings auch eine der Annahme des fünfwertigen Chroms entsprechende Differentialgleichung in diesem Falle gilt, lässt sich aus den Versuchen von C. Benson nicht erkennen.

Einen analogen Fall bietet die Umsetzung zwischen Chlorsäure und Salzsäure nach den Bruttogleichungen

$$2\,HClO_3 + 2\,HCl = 2\,ClO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

und

$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,Cl_2 \quad + 3\,H_2O.$$

Die Anwesenheit von Chlor verzögert diese Reaktionen nach den Beobachtungen von R. Luther und F. H. Mac Dougall [2]); ihre Erklärung beruht gleichfalls auf der Annahme eines instabilen Zwischenproduktes.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ferricyanion und Jodion mit Ferrocyanion und Jod als Endprodukten ist nach G. Just proportional der Ferricyanionenkonzentration und proportional dem Quadrat der Jodionenkonzentration; Ferrocyanion verlangsamt die Reaktion. Diese Verzögerung wurde näher untersucht. Bei Abwesenheit von freiem Jod lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen beschreiben durch die Gleichung:

$$-\frac{d[Fe(CN)_6'''']}{dt} = \frac{2\,k_1\,[Fe(CN)_6''''][J']^2}{1+\frac{k_3}{k_2}\,\frac{[Fe(CN)_6''''']}{[Fe(CN)_6'''']}}.$$

Diese Gleichung wurde abgeleitet unter der Annahme, dass als Primärreaktion verläuft:

$$Fe(CN)_6'''' + 2\,J' \rightarrow Fe(CN)_6''''' + J_2'$$

und als Folgereaktionen:

$$Fe(CN)_6'''' + \quad J_2' \rightarrow Fe(CN)_6''''' + J_2$$

sowie

$$Fe(CN)_6''''' + \quad J_2' \rightarrow Fe(CN)_6'''' \quad + 2\,J'.$$

2. Die Reaktion zwischen Ferriion und Jodion mit Ferroion und Jod als Endprodukt ist nach A. Schükarew proportional der Ferriionen-

[1]) Journ. of physical Chemistry **7**, 1, 356 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 477 (1906) und **62**, 199 (1908).

konzentration und proportional dem Quadrat der Jodionenkonzentration. Eine Verzögerung durch Ferroion wurde auch hier aufgefunden und näher untersucht. In Abwesenheit von Jod gilt die Gleichung:

$$-\frac{d[Fe^{\cdots}]}{dt} = \frac{2k_1[Fe^{\cdots}][J']^2}{1+\frac{k_3}{k_2}\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdots}]}}.$$

Diese Gleichung wurde abgeleitet unter der Annahme, dass als Primärreaktion verläuft:

$$Fe^{\cdots} + 2J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J_2'$$

und als Folgereaktion:

$$Fe^{\cdots} + J_2' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

sowie

$$Fe^{\cdot\cdot} + J_2' \rightarrow Fe^{\cdots} + 2J'.$$

Auch hier erfolgt also die Oxydation des Jodions über die Zwischenstufe des Dijodions (Anlagerungsprodukt eines Jodatoms an ein Jodion).

3. Die Reaktion zwischen Cupriion und Jodion wurde als heterogen autokatalytisch erkannt; festes Cuprojodid beschleunigt die Reaktion.

4. Es wurde ferner darauf hingewiesen, dass derartige Reaktionsverzögerungen durch eins der Reaktionsprodukte wertvolle Hinweise für Zwischenreaktionen und Zwischenprodukte geben, und speziell die Oxydation des zweiwertigen Eisens durch sechswertiges Chrom erörtert.

Vorstehende Arbeit ist im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig unter Leitung von Herrn Geheimrat Le Blanc ausgeführt, dem ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die Förderung auch bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank ausspreche. Ich danke ferner den Herren Professoren Böttger, Drucker und Weigert für manchen freundlichen Ratschlag und sonstige Förderung im Laufe der Arbeit.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs. II.

(Antwort an Herrn J. Plotnikow.)

Von

Chr. Winther.

(Eingegangen am 11. 9. 24.)

In dieser Zeitschrift hat Herr J. Plotnikow neulich[1]) einige „kritische Betrachtungen" über meine Arbeit[2]) über die Oxydation des Jodwasserstoffs veröffentlicht. Diese Betrachtungen gipfeln darin, dass Herr Plotnikow und seine Mitarbeiter alles, was in dieser Frage überhaupt von Wert ist, gemacht haben, wogegen meine Arbeit wertlos ist.

Demgegenüber finde ich, dass die „Betrachtungen" derart von Missverständnissen strotzen, dass Herr Plotnikow meine Abhandlung nur sehr oberflächlich gelesen haben kann.

1. Herr Plotnikow bemängelt, dass bei mir Temperaturschwankungen bis zu 3° vorkommen. Das ist für die Lichtreaktion richtig, nicht aber für die Dunkelreaktion (wie er schreibt), wo mit Thermostat gearbeitet wurde (loc. cit., S. 245), und die photochemischen Messungen sind in entsprechender Weise für die Dunkelgeschwindigkeit korrigiert worden.

2. Was Herr Plotnikow mit den „grossen und unregelmässigen Schwankungen der Konstanten der Dunkelreaktion" meint, verstehe ich nicht. In meiner Arbeit sind nur die Mittelwerte dieser Konstanten aufgeführt (loc. cit., S. 246—247), und dass diese Mittelwerte sich mit der Konzentration der Lösung ändern, ist doch nicht gerade merkwürdig.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 171 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 236 (1924).

3. Herr Plotnikow findet, dass meine Kurven, z. B. Fig. 7 und 8, ganz willkürlich gezogen sind. Er hat also nicht verstanden, was jedoch deutlich zu lesen ist (loc. cit., S. 261 und 269), dass diese Kurven die aus meinen Formeln berechneten Werte darstellen.

4. Herr Plotnikow bemängelt, dass ich das von ihm selbst aufgestellte, sogenannte „Additivitätsgesetz", „auf gutem Glauben angenommen und angewandt" habe. Er übersieht dabei, dass ich zuerst die Dunkelreaktion in zwei gleichzeitig verlaufende Reaktionen zerlegt und dann den Einfluss dieser — auch während und zum Teil infolge der Bestrahlung stattfindenden — Dunkelreaktionen besonders berücksichtigt habe, dagegen nicht ohne weiteres die Dunkelgeschwindigkeit von der Lichtgeschwindigkeit abgezogen habe, was nämlich falsch ist.

5. Herr Plotnikow dekretiert, dass meine theoretische Entwicklung falsch ist. Das ist immerhin möglich. Dann ist die Ursache aber nicht die, welche Herr Plotnikow angibt. Denn ich habe ausdrücklich davon Abstand genommen (loc. cit., S. 248), die einzelnen Absorptionsbänder auf die vorhandenen Stoffe zu verteilen. Übrigens darf ich Herrn Plotnikow wohl darauf hinweisen, dass unter den von ihm genannten vier Komponenten, die die Frage in diesem Falle besonders schwierig machen sollten, nämlich J', J'_3, J'_5 und J_2, der erste und letzte ausfallen. Die Absorption des Jodions fängt nämlich erst um etwa 270 $\mu\mu$ an (loc. cit., S. 243), hat also für meine Messungen keine Bedeutung, und das freie Jod macht, wie allgemein bekannt, nur ungefähr ein Promille von der gesamten Jodmenge aus, so dass seine Absorption auch vernachlässigt werden kann.

6. Meine Versuchsanordnung soll nach Herrn Plotnikow primitiv sein. Das ist vielleicht Geschmackssache. Sie hat jedenfalls den Vorteil gegenüber dem sogenannten „Lichtthermostat" von Plotnikow, dass man mit ihrer Hilfe die absorbierte Energie quantitativ messen kann, was doch wohl nicht ohne Bedeutung ist, besonders jetzt, wo die Diskussion über die Anwendbarkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes auf photochemische Vorgänge das Interesse der meisten Photochemiker in Anspruch nimmt.

7. Herr Plotnikow dekretiert, dass meine Methode, die Flüssigkeit beim Durchleiten von Sauerstoff damit zu sättigen und gleichzeitig zu rühren, sehr viele Mängel habe. Ich möchte fragen, welche? Wie ich früher nachgewiesen habe[1]) (und dafür war die damals benutzte ungenaue Titriermethode gerade gut genug), nimmt die Oxydations-

[1]) Kgl. Danske Vid. Selsk. Math. Fys. Medd. II, 2 (1920) (englisch).

geschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Punkte zu. Darüber hinaus ist sie konstant. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass die Lösung dann stets mit Sauerstoff gesättigt ist. Wenn dagegen Herr Plotnikow den Vorschlag macht, die Oxydationsgeschwindigkeit aus dem absorbierten Gasvolum — wobei das Gas fortwährend in der Flüssigkeit zerstäubt werden soll — quantitativ zu messen, dann darf ich vielleicht bemerken, dass dies einfach unmöglich ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist, auch bei starker Bestrahlung, so gering, dass die dadurch verbrauchte Sauerstoffmenge vollkommen gegen diejenige verschwindet, welche zur genügenden Rührung notwendig ist.

8. Dieser Vorschlag des Herrn Plotnikow wird zu dem Zwecke vorgelegt, den von mir nachgewiesenen Schwierigkeiten bei der Jodtitration in saurer Flüssigkeit aus dem Wege zu gehen. Herr Plotnikow zweifelt daran, erstens, dass diese Schwierigkeiten überhaupt bestehen, zweitens, dass ich sie überwunden habe. Nun könnte ich natürlich mein gesamtes analytisches Material vorlegen. Das erscheint mir aber ziemlich überflüssig, würde wohl auch nichts nützen. Erstens habe ich in meiner Abhandlung (loc. cit., S. 237—238) eine willkürlich herausgegriffene Versuchsreihe gegeben, die die Sachlage deutlich zum Ausdruck bringt. Zweitens stünde es Herrn Plotnikow frei, wenn er meine Methode anzweifelt, dieselbe nachzuprüfen, was in sehr einfacher Weise gemacht werden könnte. Dies ist offenbar nicht geschehen. Dagegen belehrt uns Herr Plotnikow darüber, dass die besprochene Titrierung des Jods in saurer Lösung durch verschiedene mystische Hilfsmittel, wie „Anwendung geeignet präparierter Stärke und Titrieren beim Uviollicht", derart verbessert werden kann, dass sie, wie er sich ausdrückt: „gar nicht so schlecht" ist. Obwohl das versprochene Resultat mir nicht besonders wertvoll erscheint, würde es doch von Interesse sein, etwas näheres über diese neuen analytischen Hilfsmittel zu erfahren, welche in den betreffenden Abhandlungen des Herrn Plotnikow leider nicht beschrieben sind. Nur möchte ich von vornherein daran zweifeln, dass Uviollicht, das ja doch ziemlich viel blaues, violettes und ultraviolettes Licht enthält — Herr Plotnikow hat selbst eben diese Lichtquelle zur Bestrahlung des Jodwasserstoffs verwendet — für die Titrierung besser sein sollte als das von mir benutzte gelbliche Licht von einer schwachen Glühlampe.

9. Herr Plotnikow bemängelt, dass ich die Ausgangsstoffe nicht auf die Reinheit in betreff „der katalytischen Verunreinigung" geprüft habe. Vermutlich denkt er dabei an die mysteriöse Verunreinigung,

die seine eigenen Zahlen[1]) derart entstellt haben, dass er in einer folgenden Abhandlung[2]) — wo die unbekannte Verunreinigung angeblich beseitigt worden ist — zu einer ganz anderen kinetischen Formel gelangt. Ich muss gestehen, etwas derartiges nicht getroffen zu haben. Im Gegenteil. Wir haben sowohl die Dunkel- als auch die Lichtreaktion mit ganz verschiedenen Präparaten versuchsweise durchgeführt, und es hat sich gezeigt, dass die Verunreinigungen, die gewöhnlich in Salzsäure und Kaliumjodid vorkommen, ohne Bedeutung für die gemessenen Geschwindigkeiten sind. Deshalb sind wir nicht näher auf diese Frage eingegangen. Es wäre aber natürlich richtiger gewesen, dieses Ergebnis auch in der Abhandlung zu nennen.

10. Herr Plotnikow sagt, dass ich in meiner früheren Arbeit (1920) über die Oxydation des Jodwasserstoffs die Frage der ganz jodfreien Lösungen nicht berührt habe. Auch diese Abhandlung muss Herr Plotnikow also sehr oberflächlich gelesen haben. Auf S. 12—16 daselbst habe ich beschrieben, wie ganz reine, d. h. jodfreie Lösungen bis zu 30 Minuten bestrahlt werden können, bevor die Jodausscheidung anfängt. Auch habe ich diese — von Plotnikow früher nicht gefundene — Induktionsperiode auf die autokatalytische Wirkung des Jods zurückgeführt. Dass ich dabei die Arbeit von Strachoff[3]) nicht genannt habe, ist allerdings ein Fehler. Dies ist aber auch das einzige Zugeständnis, das ich den „kritischen Betrachtungen" des Herrn Plotnikow machen kann.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 215 (1908).
[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 227 (1919).

Kopenhagen, September 1924.

Löslichkeit, Lösungswärme und Gitterenergie von Salzen.

Von

J. A. V. Butler.

(Übersetzt von cand. phil. M. Ruhemann.)

(Eingegangen am 1. 8. 24.)

Der Gedanke, dass die Löslichkeit nahe verwandt mit der Lösungswärme ist, ist sehr alt. Seine endgültige Aufstellung in der allgemeineren Form, dass die Reaktionswärme das Mass für die chemische Affinität sei, wurde in dem berühmten Prinzip der maximalen Arbeit von Thomsen und Berthelot 1854—1867 erreicht. Der Beweis der Unzulänglichkeit dieses Prinzips als allgemeines Naturgesetz liess anscheinend alle weiteren Versuche zur Korrelation von Löslichkeit und Lösungswärme aussichtslos erscheinen, obschon Thomsen, Berthelot und andere die Lösungswärmen vieler Salze bestimmten. Später versuchte Bodländer[1]) die Löslichkeiten von Salzen aus ihren Bildungswärmen und den Normalspannungen ihrer Ionen zu berechnen und konnte zum mindesten von dem allgemeinen Verlauf der Löslichkeiten in verschiedenen Reihen von Salzen Rechenschaft geben. Der Zusammenhang zwischen dieser Behandlung und der in der gegenwärtigen Arbeit eingeschlagenen Methode soll später betrachtet werden.

In neuerer Zeit wurde dieses Problem hauptsächlich vom Standpunkt des Raoultschen Gesetzes studiert und man hat vielfach versucht, die Abweichungen von diesem zu begründen. Man hat sie auf zwei Hauptklassen von Ursachen zurückgeführt. 1. Abweichungen durch chemische Wirkungen wie Bildung von Verbindungen, Assoziation; 2. solche, die auf physikalische Ursachen zurückzuführen sind und die,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898).

als Ganzes, auf Unterschiede in der „thermodynamischen Umgebung[1]" der Moleküle in ihrer eigenen reinen Flüssigkeit oder in Lösung bezogen werden können. Unter der letzten Rubrik steht die Arbeit von Hildebrand[2]), der die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz auf Unterschiede im inneren Druck der reinen Flüssigkeiten zurückführte.

Man hat allgemein angenommen, dass die unter beiden Rubriken zu erwartenden Abweichungen im Gebiete der polaren Lösungen derart sind, dass sie die fundamentalen Regelmässigkeiten vollkommen verdunkeln, und die meisten Verfasser haben sie von ihren Erörterungen geflissentlich ausgeschlossen. Es kann wohl sein, dass sich der störende Faktor bei Salzlösungen, die sich weit entfernt vom Schmelzpunkt des Salzes befinden, als von grundlegender Bedeutung herausstellen wird. So hat Kendall[3]) neuerdings versucht, zu zeigen, dass der beherrschende Faktor, der die Löslichkeit von Salzen bestimmt, die Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel ist. Zweck der gegenwärtigen Arbeit ist, die Bedeutung der Lösungswärme zum Ausdruck zu bringen.

Die grundlegende Bedeutung dieses Faktors wurde durch die statistischen Überlegungen einer früheren Reihe von Arbeiten angedeutet[4]). Im IV. Teil wurde folgender Ausdruck für die Löslichkeit eines binären Salzes erhalten:

$$\ln P = \frac{Q}{RT} - K. \qquad (1)$$

Hier bedeutet P das Löslichkeitsprodukt, Q die partielle molare Lösungswärme des Salzes in gesättigter Lösung, K eine charakteristische Konstante, und es wurde gezeigt, dass Änderungen im Löslichkeitsprodukt eines Salzes durch Hinzufügung von Substanzen mit oder ohne gemeinsames Ion in jedem Fall zum grossen Teil ihrer Wirkung auf die Lösungswärme zuzuschreiben sind.

Ferner ist klar, dass, sofern die Konstante K sich nur wenig ändert, ein enger Zusammenhang zwischen dem Löslichkeitsprodukt selber und der Lösungswärme bestehen muss. Die gegenwärtige Arbeit ist der Erörterung der zurzeit zugänglichen Daten gewidmet zum Zwecke der Erläuterung dieser Beziehung.

---

[1]) Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 653 (1910).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1452 (1916). Für volle Literaturangaben siehe Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 682 (1923). Arde Hildebrands „Löslichkeit" (1924).

[3]) Vgl. Kendall, Davidson und Adler, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1481 (1921).

[4]) Part I Trans. Faraday Soc. **19**, 659 (1924); II und III, S. 729; Part IV; Journ. Phys. Chem. **28**, 438 (1924).

Es mag als Rückschritt gelten, heutzutage Löslichkeiten und Lösungswärmen in Zusammenhang zu bringen, aber die Tatsache, dass andere undurchsichtigere Faktoren herangezogen werden, um den allgemeinen Verlauf von Löslichkeiten in Salzreihen zu begründen[1]), lässt es unbedingt notwendig erscheinen, die primäre Bedeutung der Lösungswärmen zu betonen.

Die Fundamentalgleichung bei der Behandlung Bodländers war der Gleichung (1) sehr nahe verwandt. Ausgehend von einem Ausdruck, der direkt abgeleitet wurde aus der Nernstschen Gleichung:

$$F_s = E_a + E_k - \frac{RT}{F} \ln p^{\frac{1}{n_a}+\frac{1}{n_k}},$$

in welcher E_s die Zersetzungsspannung des Salzes in gesättigter Lösung bedeutet, E_a und E_k die Normalspannungen von Anion und Kation mit den Valenzen n_a und n_k und p die Konzentration des Salzes in gesättigter Lösung, machte sich Bodländer daran, Löslichkeiten zu berechnen unter der Annahme, dass $E_s = \frac{U}{nF}$, wobei U die Bildungswärme des Salzes bedeutet. Es kann mit Hilfe der Gleichungen einer früheren Arbeit gezeigt werden[2]), dass

$$E_s + E_k = \frac{U^l}{nF} + K^l,$$

wobei U^l = Bildungswärme in Lösung, woraus sich ergibt

$$\ln P = \frac{U^1 - U}{RT} + K^l = \frac{Q}{RT} + K^l,$$

die Gleichung, welche Bodländer[3]) in der Tat benutzte.

Sie unterscheidet sich von (1) darin, dass die Konstante K^l die Integrationskonstante nur für einen Teil des Prozesses darstellt. Sie gestattet nicht, die Löslichkeit allgemein zu berechnen, wie Bodländer versuchte, obgleich sie den engen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Lösungswärme nahelegte, die anscheinend nicht beobachtet wurde.

---

[1]) Kendall, loc. cit.

[2]) Part II, loc. cit.

[3]) Roozebooms Kritik der Bodländerschen Arbeit: „Mir erscheint es als besonders verdächtig, dass Schmelztemperatur und Schmelzwärme vollkommen ausser acht gelassen wurden, da in den idealen Lösungen diese Faktoren die Löslichkeitskurve ganz und gar beherrschen" [heterogene Gleichgewichte (1) **2**, 316 (1904)] lässt sich kaum auf die gegenwärtige Arbeit anwenden, da, wie in einem weiteren Beitrag gezeigt werden wird, unsere Fundamentalgleichung das ideale Gesetz enthält.

Tabelle 1[1]).

	Löslichkeit	Lösungswärme	Feste Phase
Chloride.			
Li	13·3	+ 8·44	$LiCl$
Na	5·42	− 1·01	$NaCl$
Tl	0·013	− 10·10	$TlCl$
Ag	0·0594	− 15·90	$AgCl$
Mg	5·1	+ 35·92	$MgCl_2 . 6H_2O$
Ca	5·4	+ 17·41	$CaCl_2 . 6H_2O$
Sr	3·0	+ 11·14	$SrCl_2 . 6H_2O$
Ba	1·7	+ 2·07	$BaCl_2 . 2H_2O$
Zn	9·2	+ 15·63	$ZnCl_2 . {}^3/_2 H_2O$
Hg^{++}	0·267	− 3·3	$HgCl_2$
Pb	0·034	− 6·8	$PbCl_2$
Hydroxyde.			
Na	21·8	+ 10·0	$NaOH . H_2O$
K	18·0	+ 13·3	$KOH . 2H_2O$
Tl	1·76	− 3·15	$TlOH$
Ca	0·02	+ 2·79	$Ca(OH)_2$
Sr	0·063	+ 11·64	$Sr(OH_2 . 8H_2O$
Ba	0·22	+ 12·26	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$
Fluoride.			
Na	1·06	− 0·6	NaF
K	12·4	+ 3·6	$KF . 2H_2O$
Ag	13·5	+ 3·4	$AgF . 2H_2O$
Mg	0·0014	+ 2·78	MgF_2
Ca	0·032	− 2·7	CaF_2
Sr	0·001	− 2·1	SrF_2
Ba	0·009	− 1·9	BaF_2
Sulfate.			
Li	2·8	+ 6·05	$Li_2SO_4 . H_2O$
Na	1·00	+ 0·44	$Na_2SO_4 . 10H_2O$
K	0·61	− 6·4	K_2SO_4
Mg	2·8	+ 20·28	$MgSO_4 . 7H_2O$
Ca	0·0148	+ 3·0	$CaSO_4 . 2H_2O$
Ba	0·0410	− 5·58?	$BaSO_4$
Zn	3·1	18·43	$ZnSO_4 . 7H_2O$
Cu	1·4	15·80	$CuSO_4 . 5H_2O$
Cd	0·3	10·74	$CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$

Einige vorläufige Daten werden in Tabelle 1 angegeben. Die Löslichkeiten werden hier in Grammoleküle pro Liter angegeben, die Lösungswärmen in Kilogrammkalorien pro Grammolekül und beziehen sich auf die Lösungswärme von wasserfreiem Salz in einer grossen Menge Wasser. Die vierte Spalte gibt die Zusammensetzung der festen Phase im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung bei 18°.

Ein deutlicher Parallelismus zwischen Löslichkeit und Lösungswärme ist evident, besonders innerhalb Gruppen verwandter Elemente. Gleichzeitig erhellt, dass die Konstanten K beträchtlich variieren.

Bevor wir fortfahren, mögen zwei Punkte hervorgehoben werden. Erstens ist, von unserem Standpunkt aus betrachtet, die wichtige Grösse die partielle molare Lösungswärme in gesättigter Lösung. Diese wird praktisch mit der Lösungswärme in einer grossen Wassermenge übereinstimmen für schwach lösliche Substanzen, doch kann sie sich bei mässig löslichen Substanzen beträchtlich davon unterscheiden. Infolge-

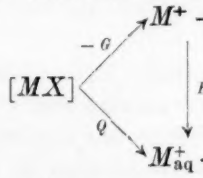
[1]) Die Löslichkeitsdaten sind grösstenteils einer umfassenden Tabelle von Kohlrausch (Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., 1916), die Lösungswärmen dem Landolt-Börnstein (4. Aufl., Tabelle 191) entnommen.

dessen können wir erwarten, unter ziemlich stark löslichen Salzen auf Anomalien zu treffen.

Zweitens bezieht sich unsere Fundamentalgleichung auf die Löslichkeit von wasserfreiem Salz, während in vielen Fällen die feste Phase ein stabileres Hydrat ist. Ein stabiles Hydrat ist notwendigerweise weniger löslich als das wasserfreie Salz, doch wird die allgemeine Reihenfolge der Löslichkeiten nicht wesentlich gestört. Kendall und seine Mitarbeiter haben das Bestehen stabiler fester Hydrate als Zeichen einer weitgehenden Hydration in der Lösung aufgefasst, das mithin zu hoher Löslichkeit führen würde[1]). — Von unserem Standpunkt aus betrachtet ist die Existenz stabiler Hydrate nicht die Ursache einer hohen Löslichkeit; tatsächlich ist das Umgekehrte der Fall; hohe Löslichkeit wird das Auftreten stabiler fester Hydrate begünstigen, da ein Hydrat als stabile feste Phase in Berührung mit der Lösung nur dann bestehen kann, wenn es weniger löslich ist als das wasserfreie Salz, und je kleiner die Löslichkeit des letzteren ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher stabiler fester Körper.

Unter diesen Umständen können wir höchstens einen allgemeinen Parallelismus zwischen Löslichkeit und Lösungswärmen bei unendlicher Verdünnung erwarten, wenn wir aber die Arbeiten von Born, Fajans und Haber[2]) über die Energetik der Salzkristalle in Betracht ziehen, worin die Lösungswärmen auf die fundamentaleren Grössen, Gitterenergie und Hydrationsenergie der Ionen, bezogen werden, so können die Faktoren, die in erstem Grade die Löslichkeit bestimmen, nunmehr festgelegt werden.

Die Lösungswärme eines Salzes in Wasser ist aufzufassen, wie Fajans[3]) zuerst bemerkte, als Resultierende zweier Grössen, 1. der Wärmemenge, die zur vollkommenen Dissoziation des Salzes in gasförmige Ionen erforderlich ist und 2. der Wärme, die bei der Lösung dieser Ionen in Wasser entwickelt wird (Hydrationswärme) nach dem Schema



[1]) Es ist interessant, die Tabellen, durch welche dieser Schluss unterstützt wird [Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1490 (1921)], mit der Tabelle 1 zu vergleichen, welche ausserdem auch noch die Lösungswärmen angibt.

[2]) Vgl. eine Anzahl von Arbeiten in den Ber. d. d. physik. Ges. **21** (1919).

[3]) Ber. d. d. physik. Ges. **21**, 549 (1919).

Fajans berechnete Werte der Hydrationswärme, H für eine Anzahl von Salzen, deren Gitterenergien G und Lösungswärmen bekannt waren, und fand sie vollkommen additiv. Also kann, obschon die Werte der Hydrationswärmen einzelner Ionen nicht mit Sicherheit bekannt sind, die Lösungswärme eines Salzes aufgefasst werden als Differenz der Summe der Hydrationswärmen der Ionen und der Gitterenergie, beides sehr grundlegende Grössen.

Der Zusammenhang zwischen diesen Grössen und der Löslichkeit wurde schon in allgemeiner Weise in einer kürzlich erschienenen Arbeit von R. Flatt[1]) betrachtet. Dieser Verfasser macht darauf aufmerksam, dass „von zwei Salzen gleicher Gitterenergie Q_{ka}, dasjenige leichter löslich sein wird, bei welchem die Summe $Q_k + Q_a$ (Hydrationswärmen der Ionen) den grösseren Wert hat, also dasjenige, in deren Lösung mehr ‚Hydrationsenergie' frei wird". Ferner für zwei Salze mit der gleichen „Hydrationsenergie" wird das mit der kleineren Gitterenergie das löslichere sein. Wenn die Gitterenergie eines Salzes und die Hydrationsenergie seiner Ionen bekannt sind, so kann seine Löslichkeit vorausgesagt werden. Umgekehrt lassen die Löslichkeit eines Salzes und die Hydrationsenergie seiner Ionen auf die Grösse der Gitterenergie schliessen.

„Um ein qualitatives Mass für die Löslichkeit zu erhalten, sei P die Differenz zwischen den Hydrationsenergien von Anion und Kation einerseits und der Gitterenergie andererseits, d. h. $P = (Q_k + Q_a) - Q_{ka}$. Ein verhältnismässig hoher Wert von P entspricht einer hohen Löslichkeit, kleines P einer geringen Löslichkeit."

In dieser Arbeit werden keine Daten angegeben, um zu zeigen, wie eng die Beziehung ist. Im Hinblick auf die Argumente der vorangegangenen Reihe von Arbeiten sind wir in der Lage, das Wesen des Zusammenhangs etwas genauer zu bestimmen.

Wir haben also die zugänglichen Daten für eine grosse Reihe von Salzen zusammengestellt, und wollen sie von diesem Standpunkt aus erörtern.

Statt, dass die ursprünglichen Hydrationswärmen von Fajans benutzt werden, sind neue und umfassendere Werte berechnet worden aus den verbesserten Werten der Gitterenergien von Grimm[2]). Die in Betracht kommenden Grössen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben[3]).

[1]) „Über Atomvolumen und Löslichkeit", Helv. Chim. Acta **6**, 698 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 3 (1923).

[3]) Lösungswärmen aus Landolt-Börnstein, 4. Aufl., Tab. 191.

Tabelle 2.

Gitterenergien, Hydrations- und Lösungswärmen der Halogenide einwertiger Metalle.

		F	*⊿H*	*Cl*	*⊿H*	*Br*	*⊿H*	*J*	*⊿H*	*CN*
Li	*G*	277·6		228·7		214·6		200·3		237·0
	H	*276·3*	*39·2*	237·1	11·2	225·9	10·7	215·2	*— 27·8*	*243·0*
	Q	*— 1·3*		8·4		11·3		14·9		*6·0*
	⊿H	*33·5*		33·5		33·8		34·0		*33·8*
Na	*G*	243·4		204·6		192·4		180·0		209·7
	H	242·8	39·2	203·6	11·5	192·1	10·9	181·2	— 28·0	209·2
	Q	— 0·6		— 1·0		— 0·3		1·2		— 0·5
	⊿H	19·2		19·3		19·2		19·2		19·5
K	*G*	220·0		188·7		178·0		167·3		192·7
	H	223·6	39·3	184·3	11·4	172·9	10·7	162·2	— 27·5	189·7
	Q	3·6		— 4·4		— 5·1		— 5·1		— 3·0
	⊿H	*— 22·6*		— 22·6		*— 22·7*		*— 22·8*		
Tl	*G*	237·0		217·0		209·3		203·6		
	H	*246·1*	*39·2*	206·9	*11·3*	*195·6*	*10·8*	*184·8*		
	Q	*— 9·1*		— 10·1		*— 13·4*		*— 18·8*		
	⊿H	*5·2*		— 1·7		*— 1·7*		*— 1·7*		
Ag	*G*	244·3		224·5		217·4		212·3		242·1
	H	240·9	32·3	208·6	*11·3*	*197·3*	*10·8*	*186·5*	— 27·7	*214·2*
	Q	+ 3·4 (*— 3·5*)		— 15·9		*— 20·1*		*— 25·8*		*— 27·9*

Die Werte in gewöhnlichem Druck werden direkt aus der thermochemischen Lösungswärme Q erhalten, durch Hinzufügung zur Gitterenergie G. Die so erhaltenen Hydrationswärmen zeigen mit wenigen Ausnahmen fast konstante Differenzen von einer Spalte zur anderen und bestärken so die additive Natur der Hydrationswärme. Wir können jetzt den Vorgang umkehren und, indem wir die mittleren Differenzen zwischen anliegenden horizontalen und vertikalen Reihen benutzen, die Hydrationswärmen von Salzen berechnen, deren Lösungswärmen experimentell nicht bestimmt worden sind. Daraus erhalten wir durch

Tabelle 3.

Gitterenergien, Hydrations- und Lösungswärmen der Halogenide zweiwertiger Metalle.

		F	ΔH	*Cl*	ΔH	*Br*	ΔH	*J*	ΔH	*CN*
Mg	*G*	748·2	2 × 39·3	636·4	2 × 11·3	606·4	2 × 9·9	580·2		
	H	750·0		672·3		649·7		630·0		
	Q	2·8		35·9		43·3		49·8		
	ΔH	100·1		102·1		101·8		103·9		
Ca	*G*	653·6	2 × 40·3	552·8	2 × 11·2	523·4	2 × 10·9	498·4		
	H	650·9		570·2		547·9		526·1		
	Q	− 2·7		17·4		24·5		27·7		
	ΔH	30·6		30·1		30·1		29·7		
Sr	*G*	622·4	2 × 40·1	529·0	2 × 11·2	501·7	2 × 10·7	475·9		
	H	620.3		540·1		517·8		496·4		
	Q	− 2·1		11·1		16·1		20·5		
	ΔH	47·2		46·6		46·8		46·8		
Ba	*G*	575·0	2 × 39·8	491·4	2 × 11·2	466·0	2 × 10·7	439·3	2 × − 25·6	499·0
	H	573·1		493·5		471·0		449·6		500·8
	Q	− 1·9		2·1		5·0		10·3		1·8
	ΔH			− 237·7		− 237·6		− 239·3		− *238*
Zn	*G*			715·6	2 × 11·3	693·6	2 × 9·9	677·6	2 × − *25*	757·2
	H			731·2		708·6		688·9		*739*
	Q			15·6		15·0		11·3		− *18*
	ΔH			53·0		51·8		49·1		
Cd	*G*			675·2	2 × 10·7	656·4	2 × 8·5	640·8	2 × − *25·5*	702·8
	H			678·2		656·8		639·8		*691*
	Q			3·0		0·4		− 1·0		− *12*
	ΔH			− 19·9		− *20*		− *20*		− *20*
Hg	*G*			701·4	2 × *10·5*	687·8	2 × *8·5*	682·2	2 × − *25·5*	752·4
	H			698·1		*677*		*660*		*711*
	Q			− 3·3		− *11*		− *22*		− *41*
	ΔH			100·1		*101·4*		*102*		
Pb	*G*			604·8	2 × *11·3*	585·6	2 × *8·8*	571·8		
	H			598·0		575·6		*558*		
	Q			− 6·8		− 10·0		− *14*		

Abzug der entsprechenden Gitterenergien die Lösungswärmen. Die so erhaltenen Werte sind in Kursivschrift gedruckt[1]).

Wir sind jetzt in der Lage, die Lösungswärmen und Löslichkeiten einer umfassenden Reihe von Metallhalogeniden zu vergleichen. Die Werte der Löslichkeiten S in Grammolekülen pro Liter bei 18° und der Lösungswärmen sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Man konnte sich über alle Hauptzüge im Verlauf der Löslichkeiten dieser Salze Rechenschaft geben. Z. B. die folgenden Reihen, bei denen die Reihenfolge der Löslichkeiten mit wenigen kleineren Unregelmässigkeiten mit derjenigen der Lösungswärmen übereinstimmt:

Fluoride

$$Li < Na < K > Tl < Ag : Ca < Sr < Ba$$

Chloride, Bromide, Jodide

$$Li > Na > K > Tl > Ag : Ca > Sr > Ba$$
$$Zn > Ca > Hg > Pb.$$

Der Parallelismus in den horizontalen Reihen ist nicht so ersichtlich, da die Unterschiede der Löslichkeit von kleinerer Grössenordnung sind.

Lithium und Natrium	$F < (Cl, Br, J)$
Kalium	$F > (Cl, Br, J)$
Silber und Thallium	$F > (Cl, Br, J)$
Zink, Cadmium, Quecksilber und Blei	$Cl > Br > J$
Calcium, Strontium, Barium	$F < Cl < Br < J.$

[1]) Die folgenden Lösungswärmen von Quecksilberverbindungen erscheinen in der Literatur:

$HgBr_2 - 3{\cdot}4$ (Berthelot),
$Hg(CN)_2 - 3{\cdot}0$ (Berthelot und Thomsen).

Die Werte der Hydrationswärmen, die aus diesen Daten berechnet wurden, sind weit entfernt von den durch das additive Gesetz verlangten. Dies wäre zweifellos zurückzuführen auf die bekannte Leichtigkeit, mit der das Quecksilber komplexe Ionen bildet. Zu Vergleichszwecken wurden die durch das additive Gesetz gegebenen Werte eingefügt.

Der von Guntz als $+3{\cdot}4$ angegebene Wert der Lösungswärme von AgF ist auch weit davon entfernt, den Erfordernissen des additiven Gesetzes zu entsprechen. Vielleicht handelt es sich hier um einen Irrtum im Vorzeichen, da die berechnete Lösungswärme $-3{\cdot}5$ beträgt. Die additive Eigenschaft der Hydrationswärme bietet eine wirksame Kontrolle für die experimentellen Werte der Lösungswärme und beiläufig auch für die Gitterenergien. Eine klar erwiesene Abweichung von der Additionsregel lässt auf irgendeinen chemischen Prozess schliessen, wie die Bildung von Komplexen, in denen das betreffende Ion teilnimmt.

Cuproverbindungen wurden ausgelassen, da keine Bestimmung der Lösungswärme vorliegt. Der allgemeine Parallelismus zwischen den beiden Grössen innerhalb der bereits erörterten Einschränkungen bleibt gut erhalten.

Tabelle 4.

Löslichkeiten und Lösungswärmen der Halogenide einwertiger Metalle.

		F	*Cl*	*Br*	*J*	*CN*
Li	*S*	0·11	13·3	12·6	8·5	?
	Q	− 1·3	+ 8·4	+11·3	+14·9	+6
Na	*S*	1·06	5·42	6·9	8·1	7·52
	Q	− 0·6	− 1·02	− 0.3	+ 1·2	− 0·5
K	*S*	12·4	4·01	4·6	6·0	?
	Q	+ 3·6	− 4·4	− 5·08	− 5·11	− 3·0
Tl	*S*	3	0·013	0·0215	0·0317	0·062
	Q	− 9·1	−10·1	−13·7	−18·8	
Ag	*S*	13·5	0·0594	0·065	0·071	0·052
	Q	3·9	−15·9	−20·1	−25·8	−27·9

Tabelle 5.

Löslichkeiten und Lösungswärmen der Halogenide zweiwertiger Metalle.

		F	*Cl*	*Br*	*J*	*CN*
Mg	*S*	0·0014	5·1	4·6	4·1	
	Q	2·78	35·9	43·3	49·8	
Ca	*S*	0.032	5·4	5·2	4·8	
	Q	− 2·7	17·4	24·5	27·7	
Sr	*S*	0·001	3·0	3·4	3·9	
	Q	− 2·1	11·14	16·11	20·5	
Ba	*S*	0·0092	1·7	2·9	3·8	
	Q	− 1·9	2·07	4·98	10·3	
Zn	*S*	0·19	9·2	9·8	6·9	
	Q		15·6	15·0	11·3	− 18
Cd	*S*	0·29	4·9	3·1	2·01	0·12
	Q		− 3·0	0·4	− 1·0	− 12
Pb	*S*	0·003	0·034	0·023	0·0213	
	Q		− 6·8	− 10	− 14	
Hg	*S*		0·27	0·02	0·054	0·396
	Q		− 3·3	− 11	− 22	− 41

Die aus den Tabellen 2 und 3 erhaltenen Lösungswärmen beziehen sich auf unendliche Verdünnung. Wären die Werte der partiellen molaren Lösungswärmen zugänglich gewesen, so hätte sich der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Lösungswärme unter diesen Salzen zweifellos als viel enger herausgestellt.

Nichtsdestoweniger wird die Behauptung, dass diejenige Grösse, die primär die Löslichkeit bestimmt, die Lösungswärme ist, durch diese Datenzusammenstellung unterstützt. Die zwischen den beiden bestehende Beziehung kann auf Grund der zur Zeit zugänglichen Daten nur äusserst qualitativ aufgestellt werden.

Die statistische Theorie lässt darauf schliessen, dass die Löslichkeit nicht nur durch die betreffenden Energieänderungen bestimmt wird, sondern auch durch die statistischen Bedingungen an der Oberfläche, durch welche Faktoren in Frage kommen, die in der charakteristischen Konstante K enthalten sind. Die Bestimmung dieser Konstanten wird ein wichtiger Schritt sein in der Korrelation von Löslichkeiten. Ihre direkte Berechnung aus der Gleichung (1) setzt eine Kenntnis der partiellen molaren Lösungswärmen in gesättigter Lösung voraus, einer Grösse, die nur in einem oder zwei Fällen direkt bestimmt worden ist.

Zusammenfassung.

1. Die Beziehung zwischen Lösungswärmen von Salzen und ihren Löslichkeiten wird erörtert und es wird gezeigt, dass ein enger Parallelismus zwischen beiden besteht. Die Ergebnisse stützten die Theorie, dass die Löslichkeit in erster Annäherung durch die Lösungswärme bestimmt wird, modifiziert durch die besonderen statistischen Bedingungen der Oberfläche.

2. Da die Lösungswärme eines Salzes gleich ist der Differenz zwischen der Summe der Lösungswärmen des gasförmigen Ions und der Gitterenergie, so sind diese die Fundamentalgrössen, welche die Löslichkeit bestimmen.

3. Eine umfassende Reihe von Werten der Hydrationswärmen von Salzen wurde aus den Gitterenergien von Grimm berechnet. Diese bestärken die Additionsregel von Fajans.

Ich bin Herrn Prof. J. E. Coates D. Sc., F. I. C., für seinen wertvollen Rat bei der Verfassung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Chemische Abteilung, University College Swansea.

Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von den Molekularkräften.

Von

Joan J. Plácinteanu.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 24.)

1. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich darum, die Relationen, die zwischen Verdampfungswärme und Oberflächenspannung einerseits und den charakteristischen Molekulargrössen andererseits bestehen, aufzusuchen, wenn man irgendeine plausible Annahme über den inneren Bau einer Flüssigkeit in den Vordergrund stellt und nach der Methode der kinetischen Gastheorie verfährt. Im Anschluss an die Einsteinsche Annahme[1]), welche sich in vielen Fällen als sehr gut erwiesen hat, wollen wir voraussetzen, dass die Flüssigkeitsmoleküle Kräfte aufeinander ausüben, welche in die Verbindungslinien der Moleküle fallen und proportional ihren Gegeneinanderverschiebungen gleich sind. Ferner soll jedes Molekül von n gleichentfernten Molekülen umgeben sein und nur mit diesen, nicht aber mit den weiterentfernten in Wechselwirkung stehen. Mit anderen Worten, die Kohäsionskraft wird nur solange auf ein Molekül wirken, bis das besagte Molekül über einen bestimmten Abstand, den wir d nennen wollen, von den es umgebenden Molekülen entfernt wird. Soll das Molekül weiter verschoben sein, so muss die Kraft, welche von den es zuerst umgebenden Molekülen herrührte, verschwinden.

---

[1]) Ann. d. Physik **34**, 170 (1911).

Für diese molekulare Zentralkraft können wir dann folgenden Ansatz machen

$$a \cdot x$$

wenn die Entfernung zweier Moleküle gleich $d - x$ und a ein Proportionalitätsfaktor ist. Wie man sieht, verschwindet sie, wenn der Abstand gleich d geworden ist.

2. Denken wir uns nun die n Moleküle auf die Oberfläche einer Kugel, mit dem Halbmesser d, gleichmässig verteilt, und berechnen wir die Kraft, die diese so eingeordneten Moleküle auf ein sich im Mittelpunkt der Kugel befindendes Molekül ausüben, wenn man diesem die Verschiebung x erteilt.

Auf einem Element $d\sigma$ der Kugeloberfläche befinden sich

$$n \frac{d\sigma}{4\pi d^2} = \frac{n}{4\pi} \sin\varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$$

Moleküle. Hierbei bedeutet φ den Azimutalwinkel und ϑ den Winkel, den die Normale zu $d\sigma$ mit der x-Achse bildet. Wenn ich nun dem Molekül eine Verrückung x in der Richtung der x-Achse erteile, so wird auf das verschobene Molekül in Richtung der Normalen zur Kugeloberfläche entgegen der Verschiebung die Kraft

$$-\frac{n}{4\pi} x \cdot a \sin\vartheta \cdot \cos\vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$$

und in der x-Richtung die Kraft

$$-\frac{n}{4\pi} \sin\vartheta \cdot \cos^2\vartheta \cdot ax \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \qquad (1)$$

wirken. Durch Integration mit Bezug auf φ von Null bis 2π und auf ϑ von Null bis π erhält man die gesamte, gegen die Verschiebung auf ein Molekül wirkende Kraft

$$-\frac{n}{3} ax. \qquad (2)$$

3. Man definiert in der kinetischen Gastheorie den inneren Druck einer Flüssigkeit als den Druck, der von der Flüssigkeit ausgeübt wird, wenn die inneren Kohäsionskräfte plötzlich verschwinden würden. Nehmen wir an, die Flüssigkeit befinde sich in einem Gefäss mit starren Wänden, das sie völlig füllt. Behalten die Flüssigkeitsmoleküle ihren Bewegungszustand bei, verlieren aber plötzlich die inneren Molekularkräfte, die sie aufeinander ausüben, so wird die Flüssigkeit auf die Wände des Gefässes einen Druck ausüben, welcher als Analogon des Gasdruckes der innere Druck genannt wird. Wir wollen diesen

Druck unter den obigen Annahmen berechnen, indem wir das von der kinetischen Theorie angedeutete Verfahren anwenden. In diesem Falle lässt sich sofort schreiben

$$P = \frac{N}{V}\frac{m\overline{c^2}}{3}, \tag{3}$$

wobei P der innere Druck, N die Avogadrosche Zahl, V das Molekularvolumen, m die Masse eines Moleküls und $\overline{c^2}$ das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten, die die Moleküle erfahren, wenn die Kohäsionskräfte verschwinden würden, bedeutet.

Wenn auf das Molekül die Kraft

$$-\frac{n}{3}ax$$

in der x-Richtung wirkt, so lautet die Bewegungsgleichung desselben in dieser Richtung

$$m\ddot{x} - \frac{n}{3}ax = 0,$$

so dass

$$m\dot{x}^2 = \frac{n}{3}ax^2$$

ist. Der Mittelwert wird nun, da wir ja angenommen haben, dass die Kraft nur solange wirkt bis das Molekül die Verschiebung d erreicht hat, folgendermassen berechnet

$$m\overline{\dot{x}^2} = \frac{\frac{n}{3}a\int_0^d x^2 e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}ax^2}\,dx}{\int_0^d e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}ax^2}\cdot dx}.$$

Wie bei dieser Mittelwertbildung ersichtlich, ist das Boltzmannsche Verteilungsgesetz vorausgesetzt und in Einklang mit unseren Grundannahmen die Integration nur von Null bis d auszuführen.

Durch partielle Integration ergibt sich weiter

$$m\overline{\dot{x}^2} = \frac{n}{3}a\left\{-\frac{\frac{3}{na}\frac{RT}{N}d\cdot e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}ad^2}}{\int_0^d e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}ax^2}\cdot dx} + \frac{3}{na}\cdot\frac{RT}{N}\right\}$$

oder, was dasselbe ist,

$$m\overline{\dot{x}^2} = -\frac{RT}{N}\frac{d\cdot e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}a\,d^2}}{\int_0^d e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}a\,x^2}dx} + \frac{RT}{N}$$

T bedeutet überall die absolute Temperatur und R die absolute Gaskonstante. Wir wollen nun das im Nenner stehende Integral bis auf Grössen dritter Ordnung in d dadurch approximieren, dass wir dafür einfach d einsetzen. Diese Approximation ist berechtigt, weil man bei der Reihenentwicklung der Funktion e mit den ersten Gliedern abbrechen darf, da der Exponent von der Grössenordnung 10^{-2} bis 10^{-1} ist. In der Tat, führen wir die Rechnungen mit dieser Vernachlässigung aus, so werden wir später sehen, dass a von der Grössenordnung der Kapilaritätskonstante ist und weiter ist $d \sim 10^{-8}$, $N \sim 10^{23}$ und $RT \sim 10^{9}$. Durch dieses Verfahren gelangen wir zu einem einfacheren Ausdruck, nämlich

$$m\overline{\dot{x}^2} = -\frac{RT}{N}e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}a\,d^2} + \frac{RT}{N}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in (3) ein und vergegenwärtigt sich, dass

$$\overline{c^2} = \overline{\dot{x}^2} + \overline{\dot{y}^2} + \overline{\dot{z}^2} = 3\,\overline{\dot{x}^2}$$

ist so erhält man für den inneren Druck einer Flüssigkeit als Funktion der charakteristischen Molekulargrössen a und d den Ausdruck

$$P = \frac{RT}{V}\left\{1 - e^{-\frac{n}{6}\frac{N}{RT}a\,d^2}\right\}. \qquad (4)$$

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, zu bemerken, dass, wenn man d unendlich wachsen lässt, das zweite Glied in der Klammer verschwindet, und es bleibt nur

$$P = \frac{RT}{V},$$

was an die bekannte Zustandsgleichung der idealen Gase erinnert. Das verschafft uns die Möglichkeit, eine Vorstellung zu finden, die den inneren Druck einer Flüssigkeit mit dem gewöhnlichem Druck eines idealen Gases in Verbindung bringt, indem wir sagen, dass, während in Gasen die inneren Kräfte in sehr weiten Entfernungen wirken, bei den Flüssigkeiten der Wirkungsbereich sehr klein ist.

Der Ausdruck (4), wenn wir wieder die e-Funktion entwickeln und bei dem ersten Glied verharren, vereinfacht sich und nimmt folgende Form an:

$$P = -\frac{RT}{V}\left(1 - \frac{n}{6}\frac{N}{RT}ad^2\right) + \frac{RT}{V}$$

oder

$$P = \frac{n}{6}\cdot\frac{N}{V}ad^2. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck für den inneren Druck enthält zwei Unbekannte, und zwar die Zahl n der ein herausgegriffenes Molekül umgebenden Moleküle und den Faktor a des Kraftgesetzes. Darum kann er durch die Erfahrung nicht direkt geprüft werden, aber lässt, von ihm ausgehend, andere Beziehungen, die prüfbar sind, ableiten.

4. Fassen wir nun die Verdampfungswärme r einer Substanz als die Arbeit auf, die nötig ist, um ein Molekül aus dem Innern ins Äussere zu bringen, also die Arbeit, die anzuwenden ist, um die inneren und äusseren Kräfte zu überwinden, so ist

$$r = \frac{P}{\varrho} + p\,(v_1 - v_2),$$

wobei ϱ die Dichte, v_1 und v_2 die spezifischen Volumina des Dampfes bzw. der flüssigen Phase und p der äussere Druck ist. Es ist zu bemerken, dass dieser Ansatz nicht ohne weiteres erlaubt ist[1]). Die links und rechts stehenden Grössen sind nur beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und in seiner Nachbarschaft einander gleich. Da aber der Einfluss der spez. Wärme nicht sehr gross ist, so können wir, was übrigens auch in der neuen Literatur häufig gemacht wird, diese Gleichung als richtig voraussetzen.

Der Druck p ist bei Flüssigkeiten gegen P immer sehr klein und kann vernachlässigt werden, ohne dass man dadurch einen grossen Fehler begeht. Die obige Formel lautet dann:

$$r = \frac{P}{\varrho}.$$

Unter Berücksichtigung von (5) folgt sofort für die Verdampfungswärme der nachstehende Ausdruck

$$r = \frac{n}{6}\frac{N}{M}ad^2, \tag{6}$$

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 251.

wobei M das Molekulargewicht ist. In dieser Gleichung kommen dieselben unbestimmbaren Grössen wie in (5) vor. Deswegen wollen wir zuerst einen Ausdruck für die Oberflächenspannung aufstellen und aus diesen beiden Gleichungen eine Relation ableiten, die mit der Erfahrung zu prüfen ist.

5. Die Flüssigkeit möge eine krumme Oberfläche besitzen und die Wirkungssphäre mit dem Radius d ihren Mittelpunkt an der Flüssigkeitsoberfläche haben. Die Wirkungssphäre wird dann nicht mehr vollkommen in die Flüssigkeit tauchen, sondern ein Teil ihrer Oberfläche wird von der Flüssigkeit nicht mehr benetzt. Es sei $CABD$ der Teil, der in der Flüssigkeit liegt. Er kann aus 2 Teilen zusammengesetzt gedacht werden, nämlich AEB und $AC+DB$. Es sei

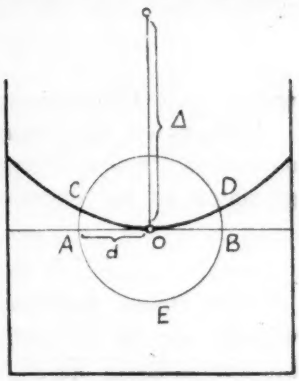


Fig. 1.

$$\overset{\frown}{COA} = \overset{\frown}{DOB} = \alpha,$$

und wir bezeichnen mit Δ den Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche in dem Punkte, in dem sich der Mittelpunkt der Wirkungssphäre befindet. Der Winkel α kann als klein angesehen werden und wird angenähert durch den folgenden Wert dargestellt:

$$\alpha = \frac{d}{2\Delta}.$$

Durch dasselbe Verfahren, das wir im § 2 benutzt haben, um die Kraft, die auf das innere Molekül von den Nachbarmolekülen ausgeübt wird, zu berechnen, wollen wir jetzt die Kraft berechnen, die auf das sich an der Flüssigkeitsoberfläche befindende Molekül von der nur auf dem Teil $CABD$ der Wirkungssphäre liegenden Molekülen ausgeübt wird. Zu diesem Zwecke müssen wir beachten, dass man den Ausdruck (1) nicht mehr mit Bezug auf φ und ϑ von Null bis 2π bzw. π integrieren darf, sondern man muss in bezug auf φ nur von Null bis

$$\pi + 2\alpha = \pi + \frac{d}{\Delta}$$

integrieren und ϑ von Null bis π. Unter diesen Umständen ergibt sich für die Kraft der Wert

$$-\frac{n}{4\pi} a \cdot x \left(\pi + \frac{d}{\Delta}\right) \left[-\frac{\cos^3 \vartheta}{3}\right]_0^{\pi}$$

oder

$$-\frac{n}{6\pi}ax\left(\pi+\frac{d}{\Delta}\right).$$

Weiter können wir wie in § 3 den Druck ausrechnen, der an der Oberfläche einer Flüssigkeit herrscht. Die Laplacesche Kapillartheorie drückt diesen gesamten, an der Oberfläche vorhandenen Druck so aus, dass man ihn sich aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt denkt, nämlich dem Binnendruck und dem Oberflächendruck:

$$k+\frac{\gamma}{\Delta}, \tag{7}$$

wobei γ die Oberflächenspannung bedeutet.

Wenn wir nun dieselbe Formel (3) der kinetischen Gastheorie und dasselbe Mittelwertbildungsverfahren benutzen, so erhalten wir für den gesamten an der Oberfläche herrschenden Druck den Wert:

$$-\frac{RT}{V}e^{-\frac{n}{12\pi}\frac{N}{RT}\left(\pi+\frac{d}{\Delta}\right)ad^2}+\frac{RT}{V}.$$

Um diesen Ausdruck mit der Erfahrung prüfen zu können, entwickeln wir die e-Funktion und bleiben bei den ersten zwei Gliedern. Die Berechtigung dieser Annäherung ist dieselbe wie in § 3. In diesem Falle bekommen wir als Gesamtdruck:

$$\frac{n}{12\pi}\frac{N}{V}ad^2\left(\pi+\frac{d}{\Delta}\right).$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit (6) und (7), so sieht man leicht, dass wenn man

$$k=\frac{1}{2}P=\frac{n}{12}\frac{N}{V}ad^2$$

und

$$\gamma=\frac{n}{12\pi}\frac{N}{V}ad^3 \tag{8}$$

setzt, man eine Beziehung der Oberflächenspannung zu den Molekulargrössen gewonnen hat und ausserdem die Forderung der Laplaceschen Theorie, dass der Binnendruck zweimal kleiner als der innere Druck ist, befriedigt wird [1]).

[1]) Nehmen wir an, dass nach van der Waals die Beziehung

$$\frac{4}{3}\pi d^3=8\frac{V}{N}$$

besteht, und setzen wir den so erhaltenen Wert von d^3 in (8) ein, so folgt:

$$a=\frac{2\pi^2}{n}\cdot\gamma,$$

was unsere Behauptung (§ 3), dass a von derselben Grössenordnung wie γ ist, bestätigt.

6. Aus den Formeln (6) und (8) können wir n und ad^2 eliminieren. Man erhält dann die Beziehung

$$\frac{Mr}{2\pi} = \frac{\gamma V}{d}, \tag{9}$$

die die molare Verdampfungswärme Mr mit der Oberflächenspannung verknüpft. Diese Relation gestattet uns eine von den beiden Grössen, wenn wir die andere kennen, zu berechnen und liefert eine mit der Erfahrung vergleichbare Folge von unseren Grundannahmen.

Eine ähnliche Formel ist auch auf empirischem Wege von D. L. Hammick[1]) gefunden worden. Die Hammicksche Formel unterscheidet sich von unserer dadurch, dass im Nenner links die Zahl 6 anstatt 2π steht. Die oben erwähnte Hammicksche Arbeit enthält noch eine grosse Reihe Folgerungen, die man aus dieser Formel ableiten kann, und auf die wir nicht näher eingehen wollen. Wir geben unten eine Tabelle wieder, die die Richtigkeit dieser Beziehung beweist.

Substanz	$\frac{\gamma V}{d}$	$\frac{Mr}{6}$	$\frac{Mr}{2\pi}$
Propylacetat	1327	1440	1368
Methylisobutyrat . . .	995	1130	1073
Anilin	1312	1370	1301
Chlorbenzol	1120	1210	1149
Äthyljodid	1080	1100	1045
Wasser	1133	1690	1605
p-Xylol	1174	1296	1230
Essigsäure	734	740	703
Methylacetat	1170	1307	1242
Äthylacetat	1343	1330	1264
Anisol	1182	1319	1253
Chlor	532	708	672
Benzol	1017	1123	1067
Toluol	1136	1154	1096

Für die Substanzen, welche die Beziehung nicht streng erfüllen, berechnet Hammick den Polymerisationsgrad und findet ihn in Übereinstimmung mit den von anderen Physikern berechneten Werten.

[1]) Phil. Mag. **38**, 240 (1919); **39**, 32 (1920).

Wir möchten hier nur noch bemerken, dass man nach (8) die Ramsay-Eötoösche Regel in folgender Form schreiben kann:

$$v^{2/3}\gamma = \frac{Mr}{2\pi}\frac{d}{v^{1/3}},$$

was die Abhängigkeit der molaren freien Oberflächenenergie von dem Verhältnis $\frac{1}{v^{1/3}}$ wiedergibt. Durch andere Betrachtungen wurde diese Abhängigkeit auch von Einstein[1]) gefunden.

[1]) Ann. d. Physik **34**, 165 (1911).

Berlin, den 1. September 1924.

Goldschutz und Fällung durch Eiweisskörper.

Von

R. Zsigmondy und E. Joël.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 24.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1901 hat der eine von uns[1]) auf Grund seiner Untersuchungen über kolloides Gold als Reagens einige Beobachtungen und allgemeine Gesichtspunkte mitgeteilt, welche zur Erklärung der Schutzwirkung dienen können. Da diese Mitteilungen in der Literatur wenig Beachtung gefunden haben und den Ausgangspunkt neuerdings angestellter Untersuchungen bilden, seien sie hier kurz wiedergegeben:

„Wird Karminlösung mit Tonerdehydrat geschüttelt, so bildet sich Karminlack, wird Goldlösung damit geschüttelt, so bildet sich Goldlack, ein Analogon zum Cassiusschen Purpur, der von Berzelius für eine chemische Verbindung angesehen wurde und dessen Natur ich mit Hilfe der Goldlösung endgültig aufklären konnte.

Wird Goldlösung mit Gelatinelösung zusammengebracht, so treten mehrere Gelatineteilchen mit einem Goldteilchen oder vielleicht ein Gelatineteilchen mit mehreren Goldteilchen zu einem Komplex zusammen. In diesem Komplex erteilt die Gelatine dem Gold die Eigenschaft, durch Kochsalz unfällbar zu werden, selbst wenn 30mal mehr Gold als Gelatine vorhanden ist.

Das Gold verhält sich in dieser Verbindung den Reagentien gegenüber so, als ob es der Gelatinemolekel einverleibt worden wäre; es wird durch Gerbsäure fällbar, dagegen unfällbar durch Kochsalz und andere Körper, welche die reine Goldlösung sofort fällen würden.

Analoge Verbindungen lassen sich mit Gold und Eiweiss, Gold und Zinnsäure herstellen. Durch Lösungsmittel lassen sich die beiden verbundenen Körper nicht voneinander trennen. Durch Eindampfen erhält man einen Körper, der wie Fuchsin aussieht.

Ich will für diese Art von Verbindungen den Namen Kolloidverbindungen gebrauchen, wenn beide Bestandteile Kolloide sind.

---

[1]) Zsigmondy, Verh. der Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1901, 73. Vers. S. 168.

Sie bilden einen speziellen Fall, der von van Bemmelen in seiner 1.—6. Abhandlung über Absorption näher studierten Absorptionsverbindungen.

Die Kolloidverbindungen haben mit vielen chemischen Verbindungen grosse Beständigkeit gemein, ferner die Fähigkeit, als ganzer Komplex in Reaktion zu treten, ähnlich den komplexen Ionen.

Von chemischen Verbindungen unterscheiden sich die Kolloidverbindungen dadurch, dass grössere Komplexe aufeinander reagieren, und dass die Körper nicht nach bestimmten Mengenverhältnissen in Verbindung treten, ferner dadurch, dass die physikalischen Eigenschaften der Komponenten in der Verbindung teilweise erhalten bleiben.

Ich habe einige Vorversuche über die Bildung von Kolloidverbindungen angestellt und bin zu dem Resultat gekommen, dass dabei Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkung eine Rolle spielen, ähnlich wie bei der Bildung von chemischen Verbindungen."

Man könnte demnach die Schutzwirkung gegen Elektrolytzusatz zusammenfassend so erklären, dass ein Goldteilchen mit mehreren Schutzkolloidteilchen zusammentritt (Fall 1) oder ein Teilchen des Schutzkolloids mit mehreren Goldteilchen (Fall 2). Der erste Fall schien bei der Vereinigung von Gold mit Gelatine vorzuliegen, wobei die Gelatineteilchen eine Bedeckung der Goldteilchen herbeiführen, die einer nachträglichen Koagulation durch Elektrolytzusatz hinderlich ist; der zweite Fall kann für das Gel der Tonerde angenommen werden, bei welchem mikroskopische, selbst submikroskopische Flocken die Goldteilchen fast momentan aufnehmen, sich damit rot färben und zu Boden sinken. Auch in diesem Fall ist das Gold gegen Elektrolytzusatz geschützt. Die spätere ultramikroskopische Untersuchung hat die Vermutung, dass ein Teilchen des Gels der Tonerde sich mit zahlreichen Goldteilchen vereinigt, bestätigt.

Trotz dieser Befunde wurden später andere Theorien der Schutzwirkung ausgesprochen, u. a. die Umhüllungstheorie von Bechhold, nach welcher die Schutzwirkung auf einer Umhüllung der Goldteilchen durch das Schutzkolloid beruht. Abgesehen davon, dass man, wie bereits in früheren Mitteilungen mehrfach betont wurde[1]), die Teilchengrösse von kleineren Teilchen der Schutzkolloide gegenüber der der Goldsubmikronen nicht vernachlässigen kann, hat die Umhüllungstheorie nur einen Teil der Phänomene im Auge, während der zweite Teil des Erscheinungsgebietes (obiges Beispiel: Gel der Tonerde und Gold) dabei keine Berücksichtigung findet. Wie wir sehen werden, ist aber gerade die Möglichkeit, dass mehrere Goldteilchen sich mit einem Teilchen des schützenden Körpers vereinigen, für die Erklärung zahlreicher Phänomene von Wichtigkeit.

---

[1]) Zsigmondy, Kolloidchemie III. u. IV. Aufl., Leipzig 1920 u. 1922, S. 359.

II. Farbenänderung der Goldlösung durch Eiweiss.

Man wird von vornherein erwarten können, dass Fall 1: Bedeckung des Goldes durch Schutzkolloid, dann eintreten wird, wenn zahlreiche und kleine Teilchen des Schutzkolloids auf ein Goldteilchen kommen, während umgekehrt mehrere Goldteilchen sich mit einem Teilchen des Schutzkörpers vereinigen werden (wie im Fall des Gels der Tonerde), wenn die Zahl der Goldteilchen überwiegt und der schützende Körper gegenüber den Goldteilchen relativ gross ist.

Wir stellen uns also auf den Standpunkt, dass zwischen den Teilchen des Schutzkörpers und des Goldes Anziehungskräfte bestehen, welche auf alle Fälle eine Teilchenvereinigung herbeiführen.

Es fragt sich nun, was geschehen wird, wenn die Teilchen des Schutzkolloids und die Goldteilchen annähernd gleiche Grösse besitzen. Auch in diesem Falle wird Teilchenvereinigung eintreten und das Ergebnis wird das sein, dass bei Überwiegen der Schutzkolloidteilchen der Fall 1 (Fig. 4a), bei Überwiegen der Goldteilchen Fall 2 (Fig. 4c), eintreten wird. Diese beiden Vorgänge können zu überraschenden Effekten führen, welche im folgenden besprochen werden sollen.

Es muss hier vorausgeschickt werden, dass der flockenartige Zusammentritt von reinen Goldteilchen bei der Elektrolytkoagulation stets von einem Farbenumschlag rot-blau begleitet ist, der aber, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, selbst bei der Koagulation ausbleibt, wenn die Goldteilchen nicht zur Berührung kommen oder wenigstens nicht zu sehr grosser Annäherung gebracht werden. Diese Dinge sind ausführlich in Zsigmondys Kolloidchemie III. u. IV. Aufl., S. 18 u. 167, besprochen worden.

Es wird also zu erwarten sein, dass wenn eine Anzahl Goldteilchen sich sehr dicht an ein Teilchen des Schutzkolloids anlagern, bei genügender Annäherung ein Farbenumschlag des Hydrosols von rot nach blau eintreten wird. Andeutungen dieses Farbenumschlages werden bereits in einer Untersuchung von Menz erwähnt[1]), die gleichzeitig als Stütze des hier Ausgeführten mitgeteilt werden kann. Menz fand nämlich im hiesigen Institut, dass feinteilige Gelatinelösung stets Schutzwirkung ausübt, grobteilige gleichfalls, wenn auch in geringerem Masse, dass jedoch bei gröberen Gelatineteilchen eine Verfärbung des Goldes und ausserdem ein allmähliches Absetzen, Sedimentation von Gold und Gelatine eintritt, auch bei Abwesenheit von fällenden Elektrolyten. Diese Erscheinungen konnten ultramikroskopisch studiert werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 129 (1909).

Es ist zu erwarten, dass bei einem noch näheren Zusammentritt der Goldteilchen, als ihn Menz erreicht hat, ein deutlicher Farbenumschlag von rot nach violett eintreten wird, wie auch weiter unten mitgeteilte Versuche zeigen. Andererseits wird in solchen Fällen, wo die Goldteilchen an den Teilchen des Schutzkörpers nicht sehr dicht gelagert sind (Fig. 1, Gold und Gel der Tonerde), eine Schutzwirkung insofern zustandekommen als die am Gel festhaftenden Goldteilchen trotz ihrer Entladung durch Elektolytzusatz nicht mehr wie bei der gewöhnlichen Koagulation zu inniger Vereinigung gelangen können. Bei genügend enger Lagerung der Goldteilchen müsste aber auch hier bereits ohne Elektrolytzusatz Farbenumschlag erfolgen.

Fig. 1.

Diese Erwägungen fanden in den folgenden Versuchen ihre Bestätigung.

Reines Gel der Tonerde[1]) (vollkommen chlorfrei) mit wenig Wasser zu einer dichten Suspension aufgeschüttelt, führte beim Durchmischen mit Au_F zu einem Niederreissen der Goldteilchen ohne Farbenumschlag, solange das Tonerdegel im Überschuss vorhanden war. Bei allmählicher Verringerung der Konzentration dieser Tonerdesuspension gelangte man in ein Gebiet zunehmender Verfärbung der Goldlösung; die abgesetzten Teilchen waren violett gefärbt. Bei einer noch geringeren Konzentration an Gelteilchen, sedimentierten diese zwar, violettgefärbt, beliessen aber der überstehenden Goldlösung nahezu ihre ursprüngliche Farbe, die in den stärksten Verdünnungen des Gels vollkommen wieder erreicht wurde. In den ersten Röhrchen wurde Schutz vor Elektrolytzusatz beobachtet.

Tabelle 1.

Nr.	Suspension d. Gels d. Tonerde mit aq. dest. auf 1 ccm aufgefüllt ccm	Au_F ccm	Farbe	nach Zusatz v. 0·5 ccm 10% $NaCl$-Lösung	Bemerkungen
1	1·0	5·0	rot	rot	Sediment rot
2	0·5	5·0	„	„	
3	0·25	5·0	„	„	
4	0·12	5·0	violettrot	violett	Sediment violett
5	0·06	5·0	violett	blau	
6	0·03	5·0	violettrot	„	
7	0·015	5·0	rot	„	
8	0·007	5·0	„	„	

[1]) Durch Behandlung einer 0·5%igen Lösung von Aluminiumchlorid mit Ammoniak erhalten. Der Niederschlag wurde mehrfach mit H_2O und NH_3 behandelt.

Der obigen Vermutung gemäss erwies sich auch der Versuch an Gelatine durchführbar.

Tabelle 2.

Französische Gelatine, chlorfrei, als 1% ige Lösung abgekühlt, 2 Tage bei 15° abgestanden, vor dem Versuch 100 fach mit Wasser verdünnt.

Nr.	mg Gelatine in 1 ccm aq. dest.	Au_F ccm	Farbe	nach Zusatz v. 0·5 ccm 10% *NaCl*-Lösung
1	0·1	5·0	rot	rot
2	0·05	5·0	„	„
3	0·025	5·0	„	„
4	0·012	5·0	„	„
5	0·006	5·0	„	violettrot
6	0·003	5·0	violettrot	blau
7	0·0015	5·0	violett	„
8	0·0007	5·0	blauviolett	„
9	0·00035	5·0	violett	„
10	0·00017	5·0	violettrot	„
11	0·00008	5·0	rot	„
12	0·00004	5·0	„	„

Wie bereits in der erwähnten Arbeit von Menz gezeigt wurde, lässt sich der Zerteilungsgrad von Gelatine dadurch variieren, dass man Gelatinelösungen in verschiedener Konzentration abkühlen und altern lässt. Die bei höherer Konzentration abgekühlten haben auch nach weiterer Verdünnung grössere Teilchen als Gelatinelösungen, die von vornherein niedrige Konzentration besitzen. Es zeigte sich nun, dass mit zunehmender Feinteiligkeit der Gelatinelösungen der Fällungseffekt immer geringer wurde und schliesslich ganz fehlte. Bei einer derartig hochdispersen Gelatinelösung konnte jedoch durch einen an sich unterschwelligen, d. h. an sich die reine Goldlösung nicht verfärbenden, Kochsalzzusatz, 4 mg auf 5 ccm Goldlösung, eine Verfärbung der Goldlösung hervorgerufen werden, welcher auch bei grobteiliger Gelatine im Sinne einer Verstärkung des hier auch ohne *NaCl* auftretenden Farbenumschlags wirksam war. Es ergab sich sonach folgende Beeinflussung der Goldlösung durch die verschiedenen Kombinationen (siehe Tabelle 3).

Demnach kann man beim Gel der Tonerde, bei Gelatine verschiedener Herkunft (sowie auch bei einigen anderen Eiweisskörpern), bei Ansetzung von Verdünnungsreihen und Mischung mit der alkalischen Goldlösung Au_F eine Schutzzone, eine Fällungszone und eine indifferente Zone beobachten (siehe Tabelle 3).

Bei der ultramikroskopischen Betrachtung eines Gold—Gelatinegemisches aus der Fällungszone (Gläschen 7, Tabelle 2) (sogleich

Tabelle 3.

	Nr.	mg Gelatine	Farbe von 5 ccm Goldhydrosol nach Mischung mit 1 ccm der Gelatinelösung				I—IV nach Zusatz von 0·5 ccm 10%igem *NaCl*
			I feinteilig ohne *NaCl*	II feinteilig mit *NaCl*	III grobteilig ohne *NaCl*	IV grobteilig mit *NaCl*	
Schutzzone	1	0·1	rot	rot	rot	rot	rot
	2	0·05	„	„	„	„	„
	3	0·025	„	„	„	„	„
	4	0·012	„	„	„	violettrot	rot- violettrot
Fällungszone	5	0·006	rot	rot	rot	violett	violett- rotviolett
	6	0·003	„	violettrot	violettrot	blau	blau
	7	0·0015	„	„	violett	blauviolett	„
	8	0·0007	„	„	blauviolett	rotviolett	„
	9	0·00035	„	rot	violett	violettrot	„
Indiff. Zone	10	0·00017	rot	rot	violettrot	rot	blau
	11	0·00008	„	„	rot	„	„
	12	0·00004	„	„	„	„	„

nach der Durchmischung) sah man, dass die grünen Ultramikronen grösstenteils verschwunden waren. Statt dessen waren intensiv leuchtende gelb gefärbte Teilchen aufgetreten, die als Aggregate von Gold- und Gelatineteilchen anzusehen sind. Die Auszählung der Teilchen nach vier Stunden ergab, dass die Primärteilchen sich auf ein Sechzehntel ihrer ursprünglichen Zahl vermindert hatten. Gleichzeitig war Sedimentation eingetreten. Bei der ultramikroskopischen Betrachtung eines der Schutzzone angehörigen Gemisches ergab sich, dass sich ein Teil der grünen Goldteilchen unabhängig voneinander in Brownscher Bewegung befand, ein anderer Teil sich an grössere, für sich unsichtbare Gelatineflocken angelagert hatte, derart, dass zwar die Beweglichkeit der einzelnen Goldteilchen verschwunden, aber die Farbe noch erhalten war. In diesem Falle war die Zahl der Teilchen nach vier Stunden auf die Hälfte heruntergegangen[1]).

III. Verwandte Erscheinungen.

Bevor wir auf die Erklärung dieser Erscheinungen eingehen, möchten wir darauf hinweisen, dass man sich seit einer Reihe von

[1]) Dass sich nicht alle Goldteilchen an die groben Gelatineteilchen angelagert hatten, lag daran, dass die Gelatine bei der Versuchstemperatur (20°) noch genügend kleinere schützende Teilchen abgegeben hatte. Wie besondere Versuche zeigten, geht die Aufspaltung grober Gelatine in kleinere Teilchen sehr schnell vor sich.

Jahren in der Medizin — bei der Prüfung der Rückenmarksflüssigkeit — nach dem Vorgang von Lange des entsprechenden Phänomens zu diagnostischen Zwecken bedient. Hier erteilt, nach den Untersuchungen von Fischer, das in der Rückenmarksflüssigkeit krankhaft vermehrte Serumglobulin dem Goldhydrosol ebenfalls einen Farbenumschlag nach violett, allerdings nur in Anwesenheit einer an sich unterschwelligen Kochsalzlösung. Die Studien über diese Reaktion haben dazu geführt, dass manche Autoren, z. B. Fischer und Fodor[1]) den Globulinen ihre Schutzwirkung auf Goldhydrosol absprachen, während andere ihre Fähigkeit, selbst fällend zu wirken, in Zweifel zogen [Reitstötter[2])] und die Veränderungen auf die Anwesenheit anderer, ihnen vielleicht anhaftender Körper zurückführten. Tatsächlich aber ist das Globulin (ebenso Kasein, Hämoglobin u. a.) sowohl zum Schutz wie auch zur Fällung des Goldhydrosols befähigt[3]).

Was den Einfluss der unterschwelligen Kochsalzkonzentration betrifft, so kann er, wie Tabelle 3 zeigt, einerseits einen bereits ohne Anwesenheit von Elektrolyten eintretenden Farbenumschlag verstärken oder einen sonst nicht bemerkbaren Farbenumschlag hervorrufen (feinteilige Gelatine, Serumglobulin, Edestin). Das Kochsalz wirkt nur dann, wenn es vor der Mischung von Gold und Eiweiss entweder dem einen oder dem anderen zugefügt wird, nicht aber bei nachträglichem Zusatz. —

Bei den bisher mitgeteilten Versuchen mit alkalischem Formolgold handelt es sich um Koagulation von Gold durch Eiweiss mit vorwiegendem Anionencharakter. Hiervon sind die Fälle scharf zu trennen, wo das Eiweiss positiv geladen ist, also selbst als Kolloidteilchen Kationencharakter angenommen hat, und diese Verhältnisse dürften für gewisse Eiweissabbauprodukte in der alkalischen Goldlösung Au_F vorliegen und treffen bestimmt für sämtliche Eiweisskörper in der sauren Goldlösung Au_{Fs} zu [vgl. Zsigmondy[4]) und Gann[5])].

Diese letzteren Erscheinungen können entweder auf gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide oder auf die Wirkung fällender Eiweisskationen zurückgeführt werden, was bei kleineren Eiweissteilchen im wesentlichen auf das gleiche herauskommt.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **32**, 279 (1923).

[2]) Kolloidzeitschr. **28**, 20 (1921).

[3]) Vgl. hierzu die Monographie von Ernst Joël, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin. (Im Erscheinen.)

[4]) Göttinger Nachrichten 1916, 177.

[5]) Kolloidchem. Beih. **8**, 251 (1916).

Zum Teil in gleicher Richtung liegen Studien von Freundlich und seinen Mitarbeitern. Brossa und Freundlich[1]) studierten den Einfluss von Albumin auf positiv geladene Eisenoxydsole und fanden, dass diese durch Elektrolyte bei Anwesenheit von Albumin leichter fällbar waren als ohne dieses. Sie nannten diesen Vorgang Sensibilisierung und führten ihn auf partielle Entladung der Eisenoxydteilchen zurück.

Bei Silbersolen[2]) nach Carey Lea zeigten sich ähnliche Erscheinungen insofern, als bei gewissen kleinen Eiweisskonzentrationen bereits ohne Elektrolytzusatz Fällung eintrat.

Obgleich Freundlich auch diese Erscheinungen als Kationenwirkung der Eiweissstoffe deutet, möchten wir es nicht für unwahrscheinlich halten, dass die Erklärung der Fällung zweckmässiger im Sinne der im Abschnitt II gegebenen Ausführungen erfolgt. Dafür würde auch der Ausfall der Überführungsversuche von Freundlich sprechen, aus denen hervorgeht, dass die bei Überschuss von Eiweiss vorhandenen Aggregate negativ geladen sind[3]).

Wir stimmen jedoch mit Freundlich und Loening durchaus überein in der Erklärung des Koagulationsvorganges von Au_F durch Eiweisskörper mit ausgesprochenen Kationencharakter, z. B. Protaminen. Die Freundlichsche Annahme könnte auch die oben angeführte fällende Wirkung von gewissen Eiweissspaltprodukten auf die alkalische Goldlösung erklären.

Übrigens erweisen sich die in schwach sauren Goldlösungen (Au_{F_s}) mit Eiweissüberschuss stabilisierten Goldteilchen als fast entladen und zeigen je nach Versuchsbedingungen schwache positive oder negative Ladung. Diese Dinge erfordern ein weiteres Studium, das wir uns vorbehalten.

IV. Theoretisches.

Aus den vorstehenden Abschnitten ergibt sich, dass die bei Einwirkung von Eiweiss auf Gold beobachteten Erscheinungen etwas komplizierterer Art sind als man zunächst erwarten möchte, und dass

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 306 (1915).

[2]) Freundlich und Loening, Kolloidchem. Beih. **16** (1922).

[3]) Es ist anzunehmen, dass das Carey Leasche Silberhydrosol von seiner Herstellung her schwach alkalische Reaktion besitzt. Auch enthält es infolge der Luftoxydation häufig Silberoxydhydrat, welches gleichfalls alkalische Reaktion herbeiführen kann. Freundlich und Loening haben das Vorhandensein von $Ag^{\cdot}$ bei der Überführung festgestellt. Da $Ag^{\cdot}$ auf Eiweiss fällend wirkt, kann diese Wirkung die andere unterstützen.

die für die Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide wie auch die für die Elektrolytwirkung der Eiweisskörper geltende Theorie bei den hier vorliegenden Verhältnissen ihre Grenze findet. Denn sowohl das Gel der Tonerde, als auch Eiweisskörper wie Gelatine, Hausenblase u. a. sind imstande, trotz ihrer vorwiegend negativen Ladung in der alkalischen Goldlösung Au_F sowohl Schutz wie auch Fällung unter Farbenumschlag hervorzurufen.

Daraus entsteht die Notwendigkeit, sich über die hier herrschenden Bedingungen neue Vorstellungen zu machen, für die einige experimentelle Grundlagen bereits oben mitgeteilt wurden.

Es handelt sich zunächst darum, eine Erklärung dafür zu geben, warum grobteilige Gelatine Farbenänderung bewirkt, feinteilige in dieser Hinsicht aber unwirksam ist. Wie bereits angedeutet wurde, ist der Farbenumschlag bei grossen Gelatineteilchen auf eine dichte

Fig. 2.
Grosses Gelatineteilchen mit angelagerten Goldteilchen. Farbenumschlag—Fällung.

Fig. 3.
Kleine Gelatineteilchen, ein Goldteilchen bedeckend.

Anlagerung der Goldultramikronen an den Oberflächen der Gelatineteilchen zurückzuführen (Fig. 2)[1]).

Ist das gleiche Quantum Gelatine pro Volumeinheit feiner zerteilt, dann werden sich die Goldteilchen mit Gelatine bekleiden können, was Schutzwirkung bedingt (Fig. 3).

Dabei ist zu beachten, dass bei immer feinerer Aufteilung aus jedem groben Gelatineteilchen eine grosse Zahl kleiner entsteht, z. B. bei einer Verringerung der Lineardimension im Verhältnis 1 : 10 aus einem grossen Teilchen 1000 kleine.

Nehmen wir nun an, dass in einem bestimmten Volumen 32 Gelatineteilchen und 10 Goldteilchen vorhanden sind, so wird bei einer derartigen Anordnung Schutz bei Elektrolytzusatz herrschen (Fig. 4a). (Gelatine an das Gold gelagert).

Bei Abnahme der Gelatineteilchen und gleichbleibender Zahl der Goldteilchen — dies sind die Versuchsbedingungen der Tabelle 3 —

[1]) Hier wie im folgenden werden zwecks einfacherer Veranschaulichung für die Oberflächen die Umfänge gesetzt; Goldteilchen viereckig, Eiweissteilchen rund.

werden sich Goldteilchen an die Oberfläche der Gelatineteilchen lagern (Fig. 4b) und schliesslich zu Farbenumschlag und Fällung führen (Fig. 4c). Bei noch weiterer Abnahme der Gelatineteilchen werden nach Absättigung der Gelatineoberflächen durch eine gewisse Zahl von Goldteilchen deren noch so viele frei bleiben, dass es nur zu einem geringeren Farbenumschlag und zu einer geringeren Fällung kommt. Fig. 4d würde also schematisch den Beginn der indifferenten Zone darstellen, in welcher weder spontaner Farbenumschlag noch Schutz bei Elektrolytzusatz zu beobachten ist.

Aus Tabelle 3, Spalte III geht hervor, dass grobteilige Gelatine ausser ihrer Schutzwirkung bei höherer Konzentration (siehe letzte Spalte) in geringeren Konzentrationen — von Nr. 6 an — einen spontanen Farbenumschlag der Goldlösung hervorruft. Die betreffende

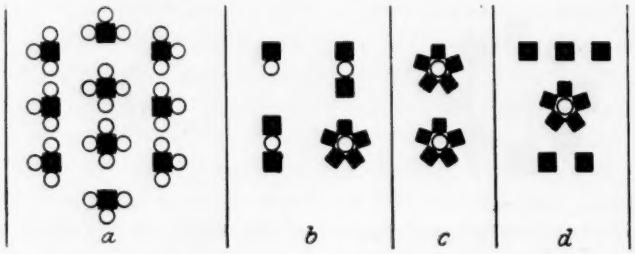


Fig. 4.

Gelatine[1]) in feiner Zerteilung ist jedoch, wie Spalte 1 zeigt, bei keiner Verdünnung fähig, einen derartigen Farbenumschlag zu bewirken, woraus wir schliessen müssen, dass kleineren Gelatineteilchen die Fähigkeit mangelt, mehrere Goldteilchen an sich zu lagern.

Wenn wir den Valenzbegriff hier zur Erläuterung heranziehen wollen, wobei selbstverständlich von gewöhnlichen Valenzen im chemischen Sinne keine Rede sein kann[2]), so können wir uns die Vorstellung machen, dass kleine Gelatineteilchen vielleicht nur ein Kraftzentrum oder eine „Valenz“ betätigen, während ein ganzes Haufwerk von solchen Teilchen (grobteilige Gelatine) natürlich zahlreiche Stellen haben wird, an denen die Goldteilchen sich anlagern, sich also dem Gold gegenüber als „polyvalent“ verhalten.

---

[1]) Es wurden mehrere Sorten mit gleichem Ergebnis untersucht.

[2]) Nebenvalenzen, welche im Sinne von Werner zu wohldefinierten chemischen Verbindungen führen, möchten wir hier als leicht irreführend nicht annehmen.

Frühere Erfahrungen über den Einfluss verschieden dispersen Goldes auf die Schutzwirkung (Menz) hatten bereits zu der Anschauung geführt, dass die Goldoberflächen eine je nach ihrer Grösse verschiedene Anzahl von Eiweissteilchen festzuhalten vermögen.

Wenn die entwickelten Vorstellungen über die Bindungsweise von Gold und Eiweiss richtig sind, so müssten sie sich auch auf die Beziehungen anwenden lassen, die sich zwischen Eiweiss- und Goldteilchen ergeben, wenn der Dispersitätsgrad der Goldlösung wechselt.

Hier haben Versuche ergeben, dass die Verfärbung des grobteiligen Goldes intensiver ist und bei kleineren Gelatinekonzentrationen ihr Maximum erreicht, als dies bei feinteiligem Golde der Fall ist (Fig. 5)[1]. Die intensivere Verfärbung der grobteiligen Goldlösung kann schon daraus erklärt werden, dass deren Goldteilchen auf der Eiweissober-

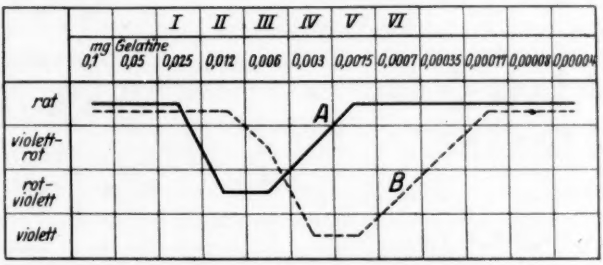


Fig. 5. *A* feinteiliges Goldsol. *B* grobteiliges Goldsol.

fläche leichter zur Berührung kommen als die Teilchen eines feinerteiligen Goldsols.

Aber auch die aus dem Diagramm ersichtliche gegenseitige Lage der Maxima der Verfärbung lässt sich auf Grund der figürlichen Darstellung erklären. Fig. 6*A* und 6*B* soll nur schematisch die Lage der Kurven zueinander erläutern ohne zunächst Anspruch auf quantitative Wiedergabe der hier vorliegenden Verhältnisse zu erheben, die wohl erst durch eingehende Studien aufgeklärt werden können[2].

Wir betrachten zwei Goldsole, von denen die feinteilige Goldlösung *A* in einem bestimmten kleinen Volumen 40 Goldteilchen, die grobteilige Goldlösung *B* im gleichen Volumen 8 Goldteilchen ent-

[1] Die Versuchsbedingungen sind dieselben, wie bei Tabelle 2 und 3 mit grober Gelatine; es wurde jedoch eine andere Gelatinesorte verwendet. Die arabischen Ziffern bedeuten mg Gelatine.

[2] Selbst bei der Annahme, dass bei feinteiligem Gold mehr Teilchen durch das Eiweiss gebunden werden als bei grobteiligem, würden sich dadurch die Verhältnisse nur wenig verschieben.

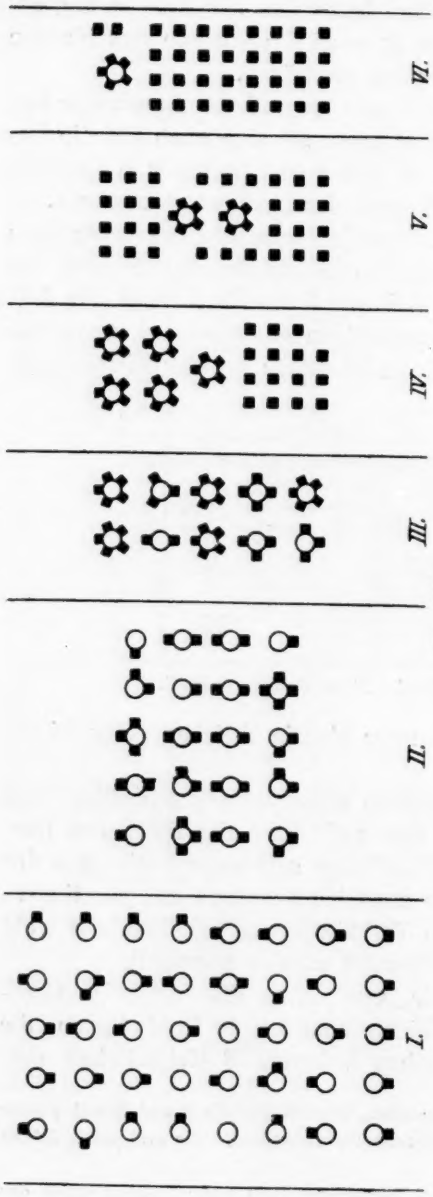


Fig. 6 A.

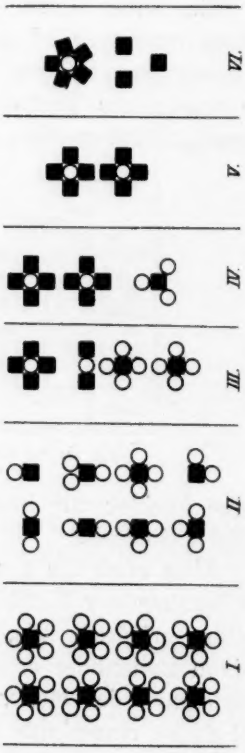


Fig. 6 B.

halten soll. Die Zahl der Gelatineteilchen nehme von I nach VI (Fig. 6) ab.

Man erkennt aus Fig. 6, dass bei *B* I vollkommener Schutz[1]), bei *A* I vielleicht noch Schutz, bei beiden jedenfalls keine Verfärbung eintreten kann, weil die Goldteilchen sich noch nicht berühren oder einander noch nicht genügend genähert sind. Bei *A* III haben wir wegen dichterer Zusammenlagerung der Goldteilchen relativ starke Verfärbung — wir sind nahe dem Maximum der Verfärbung — bei *B* III geringe Verfärbung. Bei *A* IV bis *A* VI besteht abnehmende Verfärbung, weil immer mehr Goldteilchen frei bleiben, während bei *B* IV und *B* V die Lagerungsdichte der Goldteilchen zunimmt und erst von *B* VI ab freie Goldteilchen auftreten. Das Maximum der Verfärbung muss also bei grobteiligem Golde gegen rechts hin verschoben sein, was in der Tat (und zwar auch für andere Eiweisskörper) zutrifft[2]).

Von den vorangehend mitgeteilten Ergebnissen unterschieden sich die bei Untersuchung anderer Kolloide erhaltenen.

So vermögen Lösungen von Serumalbumin, ferner von Dextrin, Gummi arabicum u. a. zwar Schutz gegen Elektrolytfällung, aber keinen spontanen Farbenumschlag der Goldlösung zu bewirken. Man darf wohl die Annahme machen, dass hier ähnliche Bedingungen vorliegen, wie bei der feinteiligen Gelatine: bei geringer Oberfläche des einzelnen Teilchens eine mangelhafte Kondensationsfähigkeit für die Ultramikronen des Goldes.

Fig. 6 *B*.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Serumglobulins. Bei Zerteilung im Wasser erteilt Serumglobulin der Goldlösung überhaupt keinen Farbenumschlag, sondern erst bei Verdünnung mit einer unterschwelligen Kochsalzlösung. Dieser Effekt erscheint zunächst überraschend, weil das Kochsalz auf das Globulin aufteilend wirkt. Trotzdem können wir annehmen, dass diese Lösung noch beträchtlich grössere Teilchen enthält als die nach Sörensen molekular aufgeteilte Albuminlösung, so dass den in unterschwelliger Kochsalzlösung befindlichen Globulinteilchen noch die Fähigkeit zukommt, mehrere Goldteilchen zu binden.

Dabei ist noch zu bemerken, dass der Kochsalzzusatz in den hier benutzten Mengen die Ladung des Goldes allein schon etwas

[1]) Menz hat gefunden, dass bei feinteiligem Golde die Goldzahl der Gelatine höher gefunden wird, als bei grobteiligem, was bei feinteiligem Golde einem geringeren Goldschutz entspricht, in Übereinstimmung mit obiger Darstellung. Die Versuche von Menz können aber auch anders gedeutet werden.

[2]) Vgl. die Monographie von E. Joël.

herabsetzt. Dazu kommt noch die von Fischer und Fodor angenommene Wirksamkeit des Kochsalzes nach der Richtung, dass die Konzentration des Elektrolyts, vielleicht auch nur der speziell auf Gold fällend wirkenden *Na*-Ionen in der Nähe der Eiweissteilchen erhöht sein wird. So kommt es zu einer Aggregation der Goldteilchen um die Globulinteilchen herum, die bereits Farbänderung herbeiführt.

Bei weitgehender Entladung der Goldteilchen ist daran zu denken, dass hier die Eiweissgoldkomplexe nicht mehr isoliert bleiben werden, sondern dass sich an einen Komplex durch Bindung zwischen Gold und Eiweiss oder zwischen Gold und Gold neue anhängen können, was zur Entstehung kettenartiger Gebilde oder von grösseren Sekundärteilchen und zur Sedimentation derselben führen würde[1]).

Zusammenfassung.

Die zahlreichen Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Eiweiss auf kolloides Gold im Laufe der Zeit beobachtet wurden, sind in der vorliegenden Abhandlung nach einheitlichen Gesichtspunkten zu erklären versucht. Als theoretische Grundlage diente uns dabei die Auffassung, dass Gold und Eiweiss unter allen Umständen sich vereinigen und je nach Zahl und Grösse der Teilchen bei dieser Vereinigung Schutzwirkung wie auch Fällung und Farbenumschlag herbeiführen können. Durch die hier entwickelten Anschauungen und durch die experimentellen Ergebnisse ist es gelungen, die wesentlichsten in der Literatur über diesen Gegenstand enthaltenen Widersprüche zu beseitigen und durch einheitliche Deutungen zu ersetzen, wobei wir jedoch nicht den Anspruch erheben, die komplizierten Erscheinungen dieses Gebietes völlig zu erklären.

Dem Japanausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wie auch dem Hilfsausschuss der Rockefeller-Stiftung sprechen wir hiermit für die Unterstützung unserer wissenschaftlichen Arbeiten unseren aufrichtigsten Dank aus.

---

[1]) In geringerem Grade und langsamer können derartige Verkettungen auch bei Abwesenheit von Elektrolyten, z. B. bei Gold und grober Gelatine, vorkommen.

Über die Oxydation des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat.

Von

E. Wilke und H. Kuhn[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 24.)

Die Frage nach der Oxydation des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat ist in der Literatur des öfteren behandelt worden. Von älteren Arbeiten sind hier zu erwähnen jene von Jones[2]), Wanklyn und Cooper[3]) und Victor Meyer[4]) und seinen Schüler Saam und Recklinghausen. Victor Meyer beobachtete unter anderem auch die bei der Reaktion auftretende Bildung von freiem Sauerstoff. Es wurde allgemein gefunden, dass die Reaktion in alkalischen Lösungen langsamer vor sich gehe, als in neutralen und sauren. Auch der Einfluss der Konzentration des Permanganats wurde bereits erkannt; doch war die Versuchsanordnung bei allen den erwähnten Arbeiten viel zu primitiv um einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten.

In neuerer Zeit haben sich Just und Kauko[5]) mit Erfolg mit dieser Frage beschäftigt. Sie finden, dass die Reaktion nach erster Ordnung verläuft. Unter der Annahme, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der Permanganatlösung gering sei, wandten sie eine besonders starke Rührung an und bekamen auf diese Weise in der Tat einen sehr regelmässigen Reaktionsverlauf. Mit steigender

[1]) Siehe auch Kuhn, Inaug.-Diss. Heidelberg 1922.
[2]) Journ. Chem. Soc. **29**, 641 (1876); Trans. Chem. Soc. **39**, 95 (1878).
[3]) Phil. Mag. (5) **6**, 288 (1878).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2549 (1896) und **30**, 1933 (1897).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 601 (1911).

Rührgeschwindigkeit erhielten sie eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum. Gemessen wurde der Verlauf durch Titration des Permanganats mit Oxalsäure.

Die Unregelmässigkeiten im zeitlichen Verlauf der Reaktion, wie sie von den meisten der oben genannten Forscher beobachtet wurden, liessen vermuten, dass der Reaktionsmechanismus doch komplizierter ist, als es die Versuche von Just und Kauko erscheinen lassen. Deshalb wurde die Frage nach dem Verlauf der Reaktion nochmals einer genauern Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit wiedergegeben werden.

Experimenteller Teil.

Zunächst wurde die Titriermethode ersetzt durch eine genaue gasvolumetrische Messung, welche es erstens gestattete, den Wasserstoffdruck dauernd konstant zu erhalten und zweitens den Verlauf in recht kleinen Zeitintervallen zu beobachten. Ferner wurde auf sorgsamste Reinigung des Wasserstoffs Gewicht gelegt. Im Gegensatz zu den Versuchen von Just und Kauko wurde kein Rührer verwendet, sondern es wurde die Durchströmungsgeschwindigkeit mit Hilfe einer Gaszirkulationspumpe [1]) stark gesteigert und bei der einen Versuchsreihe nur diese Rührung benutzt und in einer anderen Versuchsreihe wurde das Gas überhaupt nicht durchströmen gelassen, sondern es wurde der Wasserstoff auf einer sehr grossen Flüssigkeitsoberfläche, welche langsam geschaukelt wurde, mit dem Permanganat in Berührung gebracht. Die Nachlieferung von Wasserstoff geschah automatisch durch eine Vorrichtung, welche wie folgt beschaffen war: Ein Kontaktbarometer R (Fig. 2) öffnet beim Absinken des Druckes elektromagnetisch das Ventil eines Quecksilbervorratsgefässes F, dadurch floss Quecksilber in feinem Strahl in das mit der Gasbürette E verbundene Niveaurohr so lange, bis der Kontakt im Barometer wieder unterbrochen wurde. Zur Vermeidung von Druckintermittenzen dienten die Kapillaren K und L (als Schwingungsdämpfer). Zur Bestimmung der Durchströmungsgeschwindigkeit wurde wie üblich ein Differentialmanometer verwendet.

Fig. 1 zeigt die Zusammenschaltung des ganzen Apparates: In einem sehr genau arbeitenden Thermostaten T befindet sich das Reaktionsgefäss H und die Waschflasche W; letztere dient dazu, um mit Hilfe einer darin enthaltenen, in bezug auf die Permanganatlösung isotonischen Salzlösung den Partialdruck des Wasserdampfes dem der

[1]) Siehe Wilke, Habilitationsschrift 1915.

Permanganatlösung gleich zu machen und so eine Änderung der Konzentration der letzteren zu vermeiden. Der aus dem Reaktionsgefäss kommende Wasserstoff wurde durch Kühlschlange, Wasserabscheider und Chlorcalciumrohr wieder getrocknet und wurde durch die Zirkulationspumpe P (S, S sind Magnetspulen) an den Messapparaten Fig. 2 vorbeigepumpt und trat dann über W wieder in das Reaktionsgefäss ein. Die gesamte Apparatur war mit Schliffstücken zusammengesetzt,

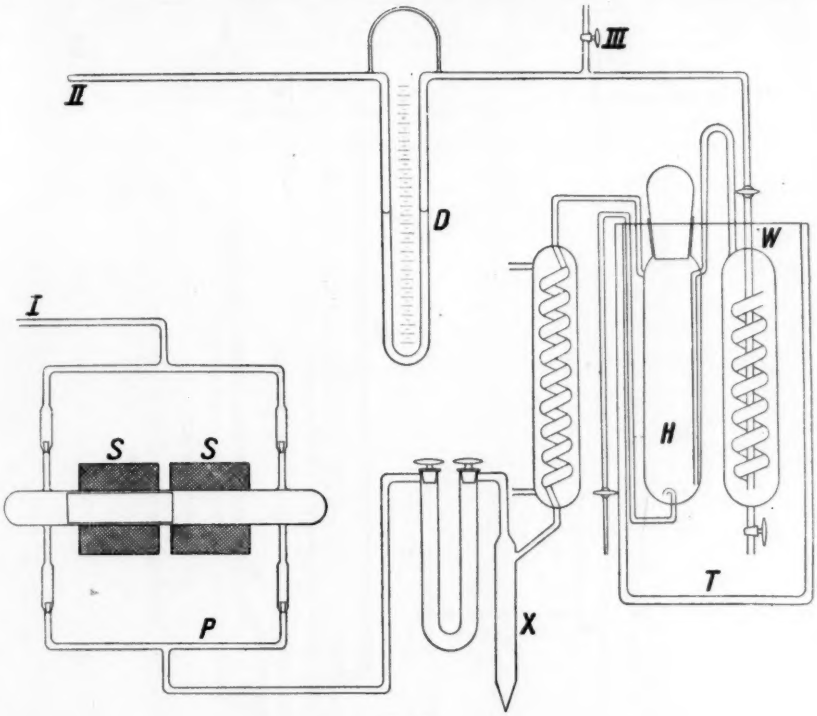


Fig. 1.

Gummi wurde überall vermieden. Der gesamte Apparat konnte evakuiert werden. Bei der zweiten Versuchsanordnung fiel die Zirkulationseinrichtung weg, es wurden die Messapparate (Fig. 2) mit einer flexiablen Kapillare an ein liegendes, im Thermostaten schaukelbares Reaktionsgefäss angeschlossen.

Die Messungen wurden so ausgeführt, dass die Volumina in der Gasbürette immer zuerst abgelesen wurden und mit zwei Stoppuhren der zugehörige Zeitpunkt beim Stromschluss im Kontaktbarometer bestimmt.

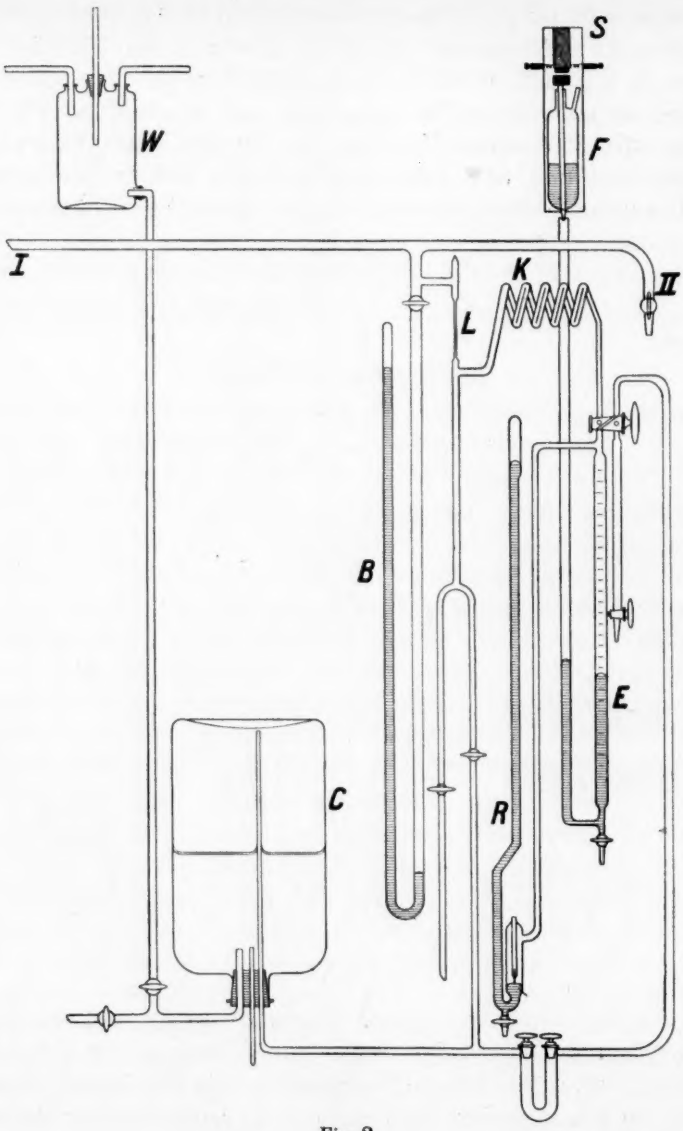


Fig. 2.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 1 bis 18 wiedergegeben.

Tabelle 1 zeigt uns zunächst den zeitlichen Verlauf der Reaktion an einer 0·35 %-Lösung von Kaliumpermanganat. Wie man sieht, hat

die Reaktion einen deutlich intermittierenden Charakter[1]). Im homogenen System ist diese Erscheinung wohl kaum denkbar. Der Versuch, dieselbe auf eine unregelmässige Lösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zurückzuführen, hat wenig glaubhaftes, zumal die letzte Spalte der Tabelle 1 beweist, wie regelmässig und wie kräftig der

Tabelle 1.

Durchströmungsversuch.

Angewandte Menge 200 ccm 0·35 % $KMnO_4$ ohne Zusatz.

Zeit in Minuten	Verbrauchte Menge in ccm	Verbrauch pro Minute	Durchströmungsgeschwindigkeit in Liter pro Min.
8·4	1·20	0·143	1·073
8·0	1·40	0·175	1·073
7·25	1·60	0·221	1·073
7·05	1·6	0·227	1·073
7·0	1·9	0·271	1·073
5·2	1·7	0·327	1·073
5·5	2·2	0·400	1·073
4·5	1·7	0·378	1·017
5·2	2·0	0·385	1·017
4·5	1·55	0·345	1·017
5·3	1·65	0·312	1·017
5·1	1·70	0·333	1·017
4·8	1·05	0·219	1·017
5·3	1·45	0·274	1·017
5·7	1·85	0·325	1·017
5·0	1·50	0·300	1·017
3·9	0·95	0·244	1·017
5·5	1·30	0·236	1·017
5·0	1·1	0·220	1·017
5·45	1·5	0·275	1·017
7·15	1·3	0·183	1·017
4·8	1·2	0·250	1·017
5·2	1·45	0·279	1·017
6·6	1·65	0·220	1·017
6·5	1·3	0·200	1·017
7·3	1·35	0·185	1·017
6·7	1·95	0·291	1·017
4·2	1·35	0·321	1·017
13·55	1·85	0·134	1·017
11·25	1·4	0·125	1·017
6·5	1·35	0·208	1·017
9·5	0·65	0·068	1·017
7·0	0·55	0·078	1·017
4·8	0·85	0·177	1·017
8·0	2·2	0·275	1·017

[1]) Derartige periodisch verlaufende Reaktionen sind schon von mehreren Forschern beobachtet worden. Siehe hierzu: Ostwald, Königl. Sächs. Akad. d. Wiss. **25**, 1899; Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 33 (1900); Bredig und Weinmayr, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 601 (1903); Weinmayr, Inaug.-Diss. 1903; Bredig und Wilke, Verhandl. des Naturhist.-mediz. Vereins Heidelberg, N. F. VIII, S. 165; Wilke, Inaug.-Diss. 1904.

Wasserstoffstrom war. Die Vermutung, dass der sich abscheidende Braunstein dabei eine Rolle spiele, lag nahe. Tabelle 2, 3 und 4 zeigen nun die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Permanganats. Die von Just und Kauko einwandfrei festgestellte Proportionalität ist bei der obigen Versuchsanordnung nicht vorhanden, wenn auch mit steigender Konzentration die Geschwindigkeit zunimmt.

Tabelle 2.

Schüttelversuche mit je 300 ccm Lösung.
Konzentration: 0·35 % $KMnO_4$ ohne Zusatz.

Zeit in Minuten	Verbrauchter Wasserstoff in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
10·25	6·00	0·585
10·40	5·95	0·572
10·56	5·20	0·492
10·03	5·0	0·499

Tabelle 3.

Konzentration: 0·7 % $KMnO_4$ ohne Zusatz.

Zeit in Minuten	Verbrauchter Wasserstoff in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
11·28	6·42	0·568
12·89	10·45	0·811
10·76	6·50	0·604
11·22	7·49	0·667

Tabelle 4.

Konzentration: 1·4 % $KMnO_4$ ohne Zusatz.

Zeit in Minuten	Verbrauchter Wasserstoff in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
10·59	7·20	0·681
7·53	7·67	1·02
9·92	9·58	0·967
10·94	11·15	1·02

Es wurde nun die Reaktion in saurer Lösung genau untersucht. Dabei ergab sich nicht, wie gelegentlich angenommen wird, eine grössere Geschwindigkeit als in neutralen, sondern umgekehrt eine geringere.

Dagegen ist der Verlauf etwas regelmässiger, die Periodizitäten treten nicht mehr so stark hervor. Mit zunehmender Säurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit ab, um gelegentlich bei hohen Permanganatkonzentrationen vollständig zu Null zu werden. In stark sauren Lösungen hat die Geschwindigkeit ein ausgesprochenes Maximum bei mittleren Permanganatkonzentrationen. Die Art des Anions hat, wie es scheint, wenig Einfluss auf die Geschwindigkeit.

Tabelle 5.

Konzentration: 0·35 % $KMnO_4$, Zusatz: 10 ccm konz. H_2SO_4 pro Liter der Versuchslösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
10·41	4·00	0·383
10·60	4·05	0·382
10·58	3·95	0·374
10·52	3·75	0·356

Tabelle 6.

Konzentration: 0·35 % $KMnO_4$, Zusatz: 20 ccm konz. H_2SO_4 pro Liter der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
11·68	3·70	0·316
11·73	3·40	0·291
11·31	3·25	0·286
11·57	3·35	0·289

Tabelle 7.

Konzentration: 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 50 ccm konz. H_2SO_4 pro Liter der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
11·55	3·81	0·328
10·60	3·76	0·354
12·29	4·43	0·359
14·21	4·38	0·309

Tabelle 8.

Konzentration: 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 100 ccm konz. H_2SO_4 pro Liter der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
13·81	1·88	0·136
18·22	2·22	0·122
14·86	1·57	0·106
14·31	1·49	0·104

In alkalischen Lösungen liegen die Verhältnisse ähnlich; mit zunehmender Konzentration des Alkalis nimmt die Geschwindigkeit ebenfalls ab; bei Gegenwart freien Ammoniaks beobachtet man in etwas höheren Konzentrationen ebenfalls ein Stillstehen der Reaktion. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass das Permanganat durch das Ammoniak allein schon reduziert wird; man erhält so kolloidale Lösungen von Braunstein von hohem Dispersitätsgrad.

Tabelle 9.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 1 g $NaOH$ in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
11·99	7·62	0·635
12·67	7·18	0·567
11·70	6·41	0·547
9·11	5·04	0·554

Tabelle 10.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 2 g $NaOH$ in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
10·82	7·00	0·648
9·18	4·94	0·539
11·21	5·76	0·515
14·40	7·40	0·515

Tabelle 11.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 5 g $NaOH$ in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
9·99	3·55	0·356
8·65	2·55	0·295
8·62	2·45	0·284
8·87	2·43	0·275

Tabelle 12.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 0·25 g NH_3 in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
7·80	3·41	0·437
10·64	5·64	0·529
8·10	4·58	0·566
8·35	4·72	0·566

Tabelle 13.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 0·5 g NH_3 in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
9·54	4·21	0·442
12·27	5·12	0·416
8·83	3·80	0·432
13·48	5·44	0·402

Tabelle 14.

Konzentration 0·7 % $KMnO_4$, Zusatz: 0·75 g NH_3 in 100 ccm der Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
16·90	3·94	0·233
15·33	3·58	0·233
10·08	2·28	0·227
8·23	1·90	0·231

Bei Beginn des Versuches beobachtet man, speziell bei neutralen Permanganatlösungen, dass die Reaktion nur sehr langsam verläuft und dann allmählich schneller wird. Hier könnte der Einwand gemacht werden, dass eben der Wasserstoff erst in Lösung gehen muss;

dieses in Lösung gehen würde ja eine Nachlieferung von Wasserstoff nach sich ziehen und man müsste gerade im ersten Moment eine grosse Reaktionsgeschwindigkeit beobachten, da ja in diesen Versuchen die Nachlieferung an Wasserstoff gemessen wird. Diese Inkubationszeit muss durch einen vorbereitenden Prozess bedingt sein und man muss daraus schliessen, dass reines Permanganat und reiner Wasserstoff nur sehr träge miteinander reagieren, und dass die entstehenden Stoffe die Reaktion dann beschleunigen. Nimmt man nun an, dass die erste Stufe der Reaktion eine Reduktion zum Manganat ist

$$KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4,$$

dann könnte man das gebildete Manganat für diese Reaktionsbeschleunigung verantwortlich machen. Um dies zu entscheiden, wurden zu dem Permanganat Zusätze von Manganat gemacht. Das Manganat war nach einem von Mitscherlich angegebenen Verfahren durch längeres Kochen von Permanganat mit konzentriertem Alkali hergestellt; es enthielt also viel freies Alkali. Bei einem Zusatz dieser Lösung wird eine Verlangsamung durch das Alkali eine eventuelle Beschleunigung durch das Manganat parallisieren; wir sehen in Tabelle 15 das Resultat dieses Versuches. Grössere Mengen verlangsamen ebenso wie geringere, während mittlere Konzentrationen zum mindesten trotz des Alkalis nicht verlangsamen (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15.

a) Konzentration 0·35% $KMnO_4$, Zusatz: 20 ccm einer K_2MnO_4 Lösung.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
19·21	7·15	0·372

b) Konzentration 0·35% $KMnO_4$, Zusatz: 5 ccm einer K_2MnO_4 Lösung.

38·06	21·10	0·556

c) Konzentration 0·35% $KMnO_4$, Zusatz: 1 ccm einer K_2MnO_4 Lösung.

40·40	18·53	0·458

Tabelle 16.

Einwirkung von Wasserstoff auf Manganatlösung.

a) Konzentration: 25 ccm konz. K_2MnO_4 Lösung in 300 ccm Wasser.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm
44·18	5·09	0·118

b) Konzentration: 10 ccm konz. K_2MnO_4 Lösung in 300 ccm Wasser.

39·67	3·78	0·094

In Tabelle 16 sehen wir, dass auch reine alkalische Lösungen von Manganat ohne Permanganat ebenfalls, wenn auch nur in geringerem Mass auf den Wasserstoff einwirken. Salze wirken fast durchwegs verlangsamend auf die Reaktion (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17.

Konzentration: 0·7 % $KMnO_4$ Lösung Salzzusätze.

Zusatz	Verbrauchter Wasserstoff pro Minute	Zusatz	Verbrauchter Wasserstoff pro Minute
1 % K_2SO_4	0·774	2 % $Al_2(SO_4)_3$	0·671
2 % K_2SO_4	0·812	4 % $Al_2(SO_4)_3$	0·577
4 % K_2SO_4	0·811	1 % $Th(NO_3)_4$	0·730
1 % $FeSO_4$	0·510	2 % $Th(NO_3)_4$	0·670
2 % $FeSO_4$	0·631	6 % NH_4Cl	0·636
4 % $FeSO_4$	0·564	10 % NH_4Cl	0·572
1 % Chromalaun	0·449	50 ccm SiO_2-Sol	0·626
2 % Chromalaun	0·339	100 ccm SiO_2-Sol	0·662
4 % Chromalaun	keine Reaktion	10 % $NaCl$	0·559
0·1 % $MnSO_4$	0·569	15 % $NaCl$	0·388
0·05 % $MnSO_4$	0·511	20 % $NaCl$	0·342
0·025 % $MnSO_4$	0·659	5 % Na_2SO_4	0·594
0·01 % $MnSO_4$	0·658	10 % Na_2SO_4	0·452
1 % K_2CrO_4	0·627	15 % Na_2SO_4	0·342
3 % K_2CrO_4	0·664		

Einfluss des Tageslichts und von Röntgenstrahlen auf die Reaktion.

Da sich das Permanganat, wie bekannt, am Lichte stärker zersetzt als im Dunkeln, lag es nahe, auch zu versuchen, ob das Licht die Reaktion mit Wasserstoff beschleunigen würde; die Versuche in dieser Richtung fielen aber durchwegs negativ aus.

Dagegen wurden ebenfalls Versuche gemacht, durch die Einwirkung von Röntgenstrahlen die Reaktion mit Wasserstoff zu beeinflussen. Dabei ergab sich in der Tat ein Unterschied, aber nicht in dem zu erwartenden Sinn, sondern die Reaktion wurde verzögert. Die Röntgenröhre, welche zur Verfügung stand, war eine vom kleinsten Typus und demgemäss war die in das Permanganat gesandte Röntgenenergie sehr gering, so dass eine grössere Wirkung, als die in Tabelle 18 wiedergegebene, nicht zu erwarten war.

Tabelle 18.
Einfluss der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.
Konzentration: 0·35 % $KMnO_4$.

Zeit in Minuten	Verbrauchter H_2 in ccm	Verbrauch pro Minute in ccm	
14·40	4·47	0·309	nicht bestrahlt
5·72	1·52	0·266	bestrahlt
10·64	3·10	0·292	nicht bestrahlt
6·89	1·80	0·261	bestrahlt
8·11	2·30	0·283	nicht bestrahlt
7·78	2·00	0·257	bestrahlt

Theoretischer Teil.

Wenn wir nun die Versuchsresultate zusammenfassen, dann fällt zunächst die eigenartige Erscheinung auf, dass der Wasserstoff im ersten Moment nicht oder nur äusserst schwach auf das Permanganat einwirkt. Dies deutet darauf hin, dass eben in dem ersten Moment noch irgend eine Reaktionskomponente fehlt oder nur in geringer Menge vorhanden ist. Dies könnte, wie erwähnt, die erste Reduktionsstufe, das Manganat, sein. Es kann aber auch der sich im ersten Moment in kolloidaler Form bildende Braunstein sein. In der Tat haben beide Annahmen viel Wahrscheinlichkeit, denn einerseits gelingt es durch Zusatz von Manganat trotz des freien Alkalis die Reaktion in geringem Mass zu beschleunigen. Bei gleicher Alkalikonzentration ohne Manganat würde die Reaktion stark verlangsamt werden gegenüber jener in neutraler Lösung. Für die katalytische Wirkung des kolloidalen Braunsteins spricht einerseits die ungleichmässig periodische Geschwindigkeit der Reaktion, anderseits der Umstand, dass alle Agentien, welche die Ausfällung des Braunsteins begünstigen, die Geschwindigkeit der Reaktion herabsetzen. Die eigenartige Erscheinung, dass die Röntgenstrahlen hemmend wirken, würde

mit den Versuchen, welche Schwarz[1]) angestellt hat, in Einklang sein. Schwarz liess Röntgenstrahlen auf Platinkatalysatoren einwirken und fand bei verschiedenen Reaktionen einmal eine Verminderung, das anderemal eine Erhöhung der katalytischen Wirkung. In den hier beschriebenen Versuchen könnte der in feinster Verteilung, gewissermassen im Entstehungszustand auftretende Braunstein diese Rolle spielen; ein Zusatz aber von Braunstein in etwas gröberer Form, beispielsweise von frisch gefälltem Mangansuperoxydhydrat oder fein pulverisiertem Braunstein hatten keinerlei Einwirkung.

An Hand einer Reihe von Versuchen über die Reduktion des Permanganats durch Formiate hat Holluta[2]) mit seinen Mitarbeitern eine Theorie der Reduktion des Permanganats entwickelt, welche wohl auch weitgehend bei dem hier vorliegenden Fall der Reduktion durch Wasserstoff Geltung haben dürfte.

Just und Kauko[3]) leiteten den Wasserstoff unter sehr starker Rührung in die Versuchslösung und fanden eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des Rührens und zwar beobachteten sie eine Zunahme derselben bis zu einem Maximum bei Zunahme der Geschwindigkeit des Rührens. Dieses Ansteigen bis zum Maximum führten sie auf die erhöhte Sättigungsgeschwindigkeit der Lösung mit Wasserstoff zurück. Bei Beachtung der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erscheint es jedoch plausibler, die beobachtete Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Erhöhung des Partialdruckes des Wasserstoffs in den feinen Bläschen durch Kapillarität zuzuschreiben. Die Regelmässigkeit der Reaktion wird durch das Rühren vermutlich dadurch erreicht, dass der im ersten Moment wohl in molekularer Verteilung sich befindende Braunstein sich gleichmässig aus seiner Übersättigung ausscheidet. Wird derselbe nicht zu rascher Abscheidung gezwungen, dann treten stärkere Übersättigungen ein, welche dann die beschriebenen periodischen Erscheinungen verursachen.

---

[1]) Schwarz und Klingenfuss, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 472 und **29**, 470. Siehe auch Ellinger, Jahresber. f. Radioakt. und Elektronik **11**, 84 und 112.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 34, 489; **102**, 32, 276; **106**, 276.

[3]) Loc. cit.

Heidelberg, Univers.-Lab., 6. September 1924.

Über die Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen.

Von

P. Fischer.

(Aus dem Polytechnischen Institut Kiew. Physiko-Chemisches und Elektrochemisches Laboratorium des Prof. Plotnikow.)

(Eingegangen am 1. 9. 24.)

Da die katalytische Wirkung der Kathode auf die Grösse der Überspannung zweifellos anzunehmen ist, habe ich erwartet, bei gewissen Kombinationen der Metalle in Legierungen ganz neue Grössen der Überspannung zu beobachten, wie es oft bei Katalysatoren der Fall ist.

Für die relative Ermittelung der Überspannung habe ich die Zersetzungsspannung der 0·1 norm. *NaOH*-Lösung beobachtet und die Stromspannungskurven verglichen. Als Kathode diente ein Stift aus der untersuchenden Legierung (5 mm Durchmesser $\times$ 5 mm Höhe). Als Anode — ein grosses platiniertes Platinblech. Die Lösung wurde fortwährend gerührt. Die Legierungen wurden aus reinen Metallen in einem Tontiegel bereitet und sorgfältig poliert.

Es wurden folgende Legierungen untersucht:

1. Kadmium—Blei,
2. Kadmium—Zinn,
3. Antimon—Zink,
4. Zinn—Blei,
5. Zinn—Zink,
6. Silber—Kadmium,
7. Kupfer—Zinn

und die untenstehenden Grössen der Zersetzungsspannung erhalten.

I. Kathode—Stift aus *Cd*—*Pb*-Legierung.

% *Cd*	Volt	% *Cd*	Volt
10	1·55	40	1·55
20	1·55	50	1·60
30	1·55	60	1·60
		70	1·55

II. Kathode—Stift aus *Cd*—*Sn*-Legierung.

% *Cd*	Volt	% *Cd*	Volt
10	1·53	40	1·55
20	1·55	50	1·55
30	1·55	60	1·53
		70	1·53

III. Kathode—Stift aus *Sb*—*Zn*-Legierung.

% *Sb*	Volt	% *Sb*	Volt
10	1·45	40	1·50
20	1·50	—	—
30	1·50	55	1·50

IV. Kathode—Stift aus *Sn*—*Pb*-Legierung.

% *Sn*	Volt	% *Sn*	Volt
10	1·55	40	1·55
20	1·55	50	1·55
30	1·55	60	1·55
		70	1·55

V. Kathode—Stift aus *Sn*—*Zn*-Legierung.

% *Sn*	Volt	% *Sn*	Volt
10	1·50	40	1·50
20	1·50	—	—
30	1·50	50	1·50

VI. Kathode aus *Ag*—*Cd*-Legierung.
18·7 % *Ag* = 1·55 Volt.

VII. Kathode aus *Cu*—*Sn*-Legierung.
10 % *Cu* = 1·48 Volt.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen:

1. Bei Legierungen ist eine ausserordentliche Vergrösserung oder Verminderung der Überspannung nicht zu erwarten.

2. Die Überspannung an Legierungen bleibt konstant unabhängig von dem %-Gehalt der Komponenten.

3. Die Überspannung an Legierungen wird von dem Metall der kleineren Überspannung bestimmt.

Zur Kontrolle der letzten Behauptung wurden endlich folgende Legierungen untersucht:

Kathode—*Al*—*Zn* (10 und 20 % *Al*) = 1·48 Volt,
Kathode—*Ni*—*Zn* (5 % *Ni*) = 1·40 Volt,
Kathode—*Pt*—*Pb* (5 und 1·6 % *Pt*) = 1·10 Volt.

Kiew, August 1924.

Die elektrolytische Abscheidung unedler Radioelemente.

Von

F. Tödt.

(Eingegangen am 23. 9. 24.)

Für die photographische Aufnahme der magnetischen Spektren von Radioelementen ist es notwendig, das zu untersuchende Element als lineare Strahlungsquelle zur Verfügung zu haben, was sich sehr einfach durch elektrochemische Abscheidung erreichen lässt. Die Anwendung elektrochemischer Methoden kommt jedoch nur für edlere Elemente in Frage, bei den Radioelementen für die Polonium-, Wismut- und Bleiisotopen. Es gelingt indes mit Hilfe des elektrischen Stromes, auch solche Metalle aus ihren wässerigen Lösungen kathodisch abzuscheiden, deren Potentiale so unedel sind, dass ein metallischer Niederschlag wie bei den eben genannten Polonium-, Blei- und Wismutisotopen nicht in Frage kommt. Vielmehr verursacht, wie sich zeigen wird, der Strom nur indirekt die Abscheidung einer Verbindung, die dann in keiner Beziehung zu den Elektrodenpotentialen steht. Hierher gehört die elektrochemische Abscheidung der beiden Thorisotope *UX* und Radiothor[1]). Diese Elektrolyse gelingt jedoch meistens nur zu etwa 50—60%. Das unedelste aller Radioelemente, das Radium, kathodisch auf einen Platindraht zu bekommen, ist O. Hahn und L. Meitner[2]) gelungen und zwar durch CO_2-Einleiten in den Elektrolyten. Auch das Mesothor II, ein Aktiniumisotop, das der dritten Gruppe des periodischen Systems angehört, konnte kathodisch an einem Silberdraht abgeschieden werden[3]). Da jedoch diese Methoden

[1]) L. Meitner; ferner O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Physik. Zeitschr. **15**, 649 (1914).

[2]) Physik. Zeitschr. **16**, 6 (1915).

[3]) Physik. Zeitschr. **12**, 1094 (1911).

in bezug auf Ausbeute und Reproduzierbarkeit teilweise zu wünschen übrig liessen, erschien es notwendig, die hierbei auftretenden Fragen systematisch zu untersuchen.

A. Experimentelles.

Untersuchungsobjekte waren die drei erwähnten Elemente:

1. Das Radium und seine Isotope (*Th X* und *Ac X*).
2. Das Thorium und seine Isotope.
3. Das Aktinium, bzw. das Mesothor II.

Da es sich bei diesen Elektrolysen um ausserordentlich geringe Gewichtsmengen radioaktiver Substanzen handelte, mussten auch die Gewichtsmengen der inaktiven Träger sehr kleine sein. Daher wurde in Glasgefässchen von etwa 3—4 ccm Inhalt gearbeitet. Das Anbringen einer Rührvorrichtung, die allgemein jede Elektrolyse durch Abkürzung des Diffusionsweges beschleunigt und erleichtert, war daher nicht ratsam und schon aus dem Grunde überflüssig, weil in sämtlichen Fällen mit ziemlich hoher Stromdichte gearbeitet wurde, so dass eine genügende Durchmischung des Elektrolyten durch die starke Gasentwicklung gewährleistet war.

1. Die Abscheidung des Radiums und seiner Isotope gelingt nach O. Hahn und L. Meitner sehr gut durch Elektrolyse einer schwach salzsauren Lösung unter Einleiten von CO_2. Speziell untersucht wurde das *Th X*. Schwierigkeiten ergaben sich jedoch, wenn, was bei manchen Thorpräparaten der Fall war, ein grosser Calciumüberschuss vorhanden war. Das Calcium verhielt sich bei der Elektrolyse genau wie das Barium und Thor *X*, schied sich also im selben Verhältnis wie das Thor *X* ab, was bei der relativ grossen *Ca*-Menge sehr störte. Es war daher eine Trennung des *Ca* von *Th X* und *Ba*, das in sehr geringer Menge zugesetzt, als Träger für das *Th X* diente, erforderlich. Wie im theoretischen Teil dargelegt wird, ist eine einfache Trennung der Karbonate von *Ca* und *Ba* wegen der ähnlichen Löslichkeiten dieser Stoffe unmöglich, so dass es in diesem Fall praktischer ist, das Thor *X* mit einer Spur Barium als Chromat auszufällen. Das *Ca* bleibt dabei in Lösung und es gelingt, das *Th X* mit einem Zusatz von $^1/_2$ mg *Ba* von einem hundertfachen *Ca*-Überschuss in leichter und bequemer Weise quantitativ zu trennen. Der Chromatniederschlag wird in Salzsäure gelöst und man kann nunmehr das *Th X* mit nur $^1/_2$ mg *Ba* beschwert, ohne Schwierigkeiten an die Kathode elektrolysieren.

2. Ferner wurde das Thorium aus salzsaurer Lösung herauselektrolysiert. Das Thorisotop UX war hierzu am geeignetsten wegen seiner einfachen Darstellung[1]), seiner relativ langen Halbwertszeit von 24 Tagen, seiner leicht zu messenden harten β-Strahlung und seines praktisch inaktiven Folgeproduktes UII, das eine Versuchsdauer von vielen Stunden erlaubt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 40% und 90%. Starke Säurekonzentration und hohe Stromdichte begünstigten die Abscheidung. In neutraler oder sehr schwach saurer Lösung fiel das Thorium in Flocken aus, ohne eine kathodische Schicht zu bilden.

3. Das Mesothor III. Die Herstellung des Mesothorpräparates geschah in der Weise, dass das Mesothor II mit $^1/_2$ mg $FeCl_3$ von seiner Muttersubstanz getrennt wurde. Zur Reindarstellung musste der Zerfall der Folgeprodukte ThX usw. abgewartet und die Fällung entsprechend oft wiederholt werden[2]). Die Elektrolysen wurden ausgeführt unter CO_2-Einleiten in einer Lösung, die $^1/_2$ mg $FeCl_3$, 1 mg $BaCl_2$ und 5—10 mg HCl enthielt auf 3 ccm Flüssigkeit, was einer Normalität der Säure von $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ entspricht. Die kathodischen Schichten waren durch das Eisen rotbraun gefärbt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 40% und 87% bei Versuchsdauern von 1—3 Stunden, so dass vom ausgefällten Mesothor II im besten Falle 60—70% an den Draht elektrolysiert wurden, wenn man den durch den schnellen Zerfall bedingten Verlust in Rechnung setzt.

B. Theoretisches.

1. Das Radium.

Leitet man in die Lösung eines Erdalkalimetalles Calcium, Strontium, Barium oder Radium, ThX, AcX, CO_2 ein, so bekommt man nach anfänglicher Fällung von Karbonaten Lösungen von Bikarbonaten. Bei allen Erdalkalimetallen sind daher die Karbonate in kohlensäurehaltigem Wasser je nach der CO_2-Konzentration mehr oder weniger stark löslich, und zwar in annähernd demselben Verhältnis. Wird nun eine solche Bikarbonatlösung elektrolysiert, so wandern die Kationen Ba, Ca und Ra an die Kathode, und da hier infolge der Wasserstoffentwicklung alkalische Reaktion entsteht, fallen die Karbonate aus. Denn OH^-, CO_3^{--} und Erdalkaliion gibt neutrales Karbonat. Um den Niederschlag an der Kathode möglichst regelmässig und festhaftend

[1]) O. Hahn und L. Meitner, Physik. Zeitschr. **14**, 758 (1913).
[2]) L. Meitner, Physik. Zeitschr. **12**, 1094 (1911).

entstehen zu lassen, war ein schwacher Säurezusatz von Vorteil, da hierdurch die alkalische Zone, und damit das Entstehen der Karbonatfällung auf die unmittelbare Nähe der Elektrodenoberfläche beschränkt wird. Ganz allgemein werden derartige Deckschichten um so besser, je schneller und je näher an der Elektrodenoberfläche die Schicht entsteht. Diese beiden Bedingungen werden in unserem Fall durch Säurezusatz und hohe Stromdichte erfüllt.

Eine Trennung zweier Erdalkalimetalle ist durch Elektrolyse nicht möglich, da sich die genannten Karbonate und Bikarbonate in ihren Löslichkeiten ähnlich verhalten. Um den im experimentellen Teil erwähnten grossen Calciumüberschuss zu entfernen, wurde daher die einfache und quantitative Chromattrennung benutzt.

Es gibt allerdings eine Möglichkeit, bei Anwesenheit von viel *Ca* geringe Mengen von *Ba* und damit auch das *Ra* an die Kathode zu bekommen, wenn man nämlich diese mit einer Chromat- oder Sulfatschicht bedeckt. Durch anodische Polarisierung in Chromatlösung lässt sich ein Silberdraht in wenigen Sekunden mit einer Schicht von rotbraunem Silberchromat bedecken. Macht man jetzt diesen Draht zur Kathode in einer Lösung, die *Ba* und *Ca* enthält, so verwandelt sich die rotbraune Silberchromatschicht in wenigen Augenblicken in eine gelbe Bariumchromatschicht, weil das Barium zur Kathode wandert und dort mit dem freiwerdenden Chromation als unlösliches $BaCrO_4$ ausfällt. Das Calcium bleibt dabei in Lösung. Ganz analog lässt sich mit einer entladenen Akkumulatorplatte, die man in einer *Ca*- und *Ba*-haltigen Lösung zur Kathode macht, das *Ba* als $BaSO_4$ an die Bleiplatte elektrolysieren, während wiederum das *Ca* vorwiegend in Lösung bleibt.

Beide Methoden kommen jedoch aus praktischen Gründen nicht in Betracht, da für eine quantitative Bariumfällung eine weitgehende Chromat- bzw. Sulfatformierung der Elektrodenfläche nötig ist. Einen dünnen Draht, wie er hier zur Abscheidung verwandt werden musste, für unsere Zwecke genügend zu formieren, ist aber unmöglich. Daher wurde die sehr viel einfachere chemische Trennung *Ba Ca* diesem umständlichen elektrochemischen Verfahren vorgezogen.

2. Das Thorium.

Während sich das Radium leicht als Karbonat elektrolysieren lässt, treten beim Thorium erhebliche Schwierigkeiten auf. Elektrolysiert man Thorium in sehr schwach saurer Lösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit in der Nähe der Kathode dicke Flocken von Thorhydroxyd,

die in der Lösung umherschwimmen, auch wenn diese noch deutlich kongosauer reagiert. Diese Fällung wird verursacht durch die bei der *H*-Entwicklung an der Kathode zurückbleibenden *OH*-Ionen. Im Gegensatz zur vorhin behandelten kathodischen Karbonatabscheidung der Erdalkalien entstehen jedoch keine festhaftenden Schichten an der Elektrode, sondern das an die Kathode gewanderte Thorium ballt sich zu grossen Flocken zusammen, die nicht am Platindraht haften. Ein derartiges Verhalten zeigen alle Hydroxyde, die zur Kolloidbildung neigen. Es ist bekannt, dass gerade das Thoriumhydroxyd besonders leicht in den kolloiden Zustand übergeht. Fällt man geringe Thoriummengen als Hydroxyd, so entsteht zunächst bei nicht allzu starker *OH*-Ionenkonzentration eine kolloide Lösung und erst allmählich, am deutlichsten beim Erwärmen, bilden sich Flocken von $Th(OH)_4$. Dieser Fall ist an der Kathode realisiert. Das Thorium wandert von der sauren Lösung in die immer alkalischer werdende Nähe des negativen *Pt*-Drahtes. Hier bildet sich eine an $Th(OH)_4$ übersättigte Schicht, aus der sich das Hydroxyd zunächst in fein disperser Verteilung ausscheidet. Das bei zunehmender Alkalität stattfindende Ausflocken dieser kolloiden Lösung geht aber so langsam, dass eine regelmässige festhaftende Schicht sich im allgemeinen nicht bildet.

Es genügt also hier zur Entstehung der gewünschten kathodischen Abscheidung nicht allein, wie bei den im ersten Teil behandelten Erdalkalikarbonaten das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes, sondern man muss ausserdem die eben geschilderten, aus der kolloiden Natur des $Th(OH)_4$ sich ergebenden Störungen vermeiden.

Dies geschieht durch starken Säurezusatz. Die Elektrolyse führt in $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ norm. *HCl* zu einem befriedigenden Ergebnis.

Ein solcher Säureüberschuss ist notwendig, um die alkalische Zone auf eine schmale Diffusionsschicht von 20—50 μ zu beschränken[1]). Leider lässt sich bei dieser Art der Elektrolyse eine geringe Mitabscheidung von Platin nicht vermeiden. Es ist einleuchtend, dass das Thorium, wenn es sich erst 20—50 μ vor der Kathode befindet, sich nunmehr ohne Schwierigkeiten dort abscheidet. Die starke Säurekonzentration ermöglicht die ungehinderte Wanderung bis dorthin, denn bei Anwesenheit von überschüssigem H^+ wird ein vorzeitiges Ausflocken vermieden, da bekanntlich positive Kolloide, wie $Th(OH)_4$, durch H^+ peptisiert werden.

---

[1]) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 287, 1922.

3. Das Mesothor II bzw. Aktinium.

Dieses Element steht in seinen Eigenschaften zwischen dem Lanthan und Calcium. Es war also zu erwarten, dass sich das Mesothor II ähnlich wie das *Ca* oder *Ba* als Karbonat elektrolysieren liesse. Daher wurde, wie im experimentellen Teil angegeben, CO_2 eingeleitet. Die Elektrolysen führten jedesmal zu hochprozentigen Ausbeuten, wenn Eisen abgeschieden wurde. Dies ist nicht weiter verwunderlich, denn auch die $Fe(OH)_3$-Fällung des Mesothor II zeigt, dass das $MsTh(OH)_3$ analytisch mit dem $Fe(OH)_3$ geht. In der alkalischen Zone an der Kathode ist aber das OH das fällende Ion. Die Abscheidung ist eine $Fe(OH)_3$-Fällung, genau wie bei der Abtrennung des Mesothor II von seiner Muttersubstanz.

Die kathodische Eisenfällung gelingt nur in $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ norm. Säure unter Zusatz von 1 mg $BaCl_2$. Wegen der kolloiden Eigenschaften des $Fe(OH)_3$ ist die Eisenschicht schwer gut haftend zu bekommen.

Ist Eisen allein in Lösung, so bekommt man immer bei der Elektrolyse eine kolloide Lösung von $Fe(OH)_3$ oder bei höherer Stromdichte Eisenhydroxydflocken in der Kathodennähe. Bei Anwesenheit eines kathodisch gut fällbaren Stoffes, wie $BaCl_2$, geht das Eisen jedoch als gute Kathodenschicht mit, allerdings nur in saurer Lösung bei genügend hoher Stromdichte.

Die Mesothor (II)-Abscheidung ist bedingt durch die $Fe(OH)_3$-Schicht, und diese wiederum durch die $BaCO_3$-Fällung. Jedenfalls beruht die Wirkung des $BaCl_2$ nicht nur in einem „Mitreissen“ des wegen seiner kolloiden Eigenschaften an sich nicht fällbaren $Fe(OH)_3$, sondern auch in einer Peptisation des positiven $Fe(OH)_3$-Sols durch das doppelt geladene Ba^{++}. Dass mehrwertige Ionen besonders stark peptisierend auf gleich geladene Kolloide wirken, ist bekannt. Ob in unserem Falle eine solche Peptisation oder ein einfaches Mitreissen die Hauptrolle spielt, liesse sich erst durch weitere Versuche entscheiden.

In schwacher Säure entstanden schöne weisse Karbonatschichten ohne *Fe* und ohne Mesothor II. Diese Tatsache lässt sich ebenfalls im Sinne einer Peptisation deuten. Die H^+-Ionen sind in solcher Menge, wie sie in einigermassen starker Säure ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ norm.) vorliegen, auch beim Eisen nötig, um die Wanderung des kolloiden $Fe(OH)_3$ an die Kathode zu ermöglichen. Da die H^+ jedoch in der unmittelbaren Elektrodennähe zugunsten der OH^- zurücktreten, muss hier das infolge seiner doppelten Ladung sehr viel stärker wirksame Ba^{++} die Peptisation weiterführen. Das $Fe(OH)_3$ scheint also unter

den an der Kathode herrschenden Bedingungen schwerer peptisierbar als das $Th(OH)_4$, bei dem die H^+ allein zur Peptisation genügen.

Die früheren Resultate von L. Meitner über die Mesothor II-Abscheidung stehen im Einklang mit den hier entwickelten Anschauungen. Bei diesen Versuchen wurde ohne CO_2-Einleiten und $BaCl_2$-Zusatz elektrolysiert. Hierbei war für das Gelingen nötig, dass man das Eisen vorher abtrennt und in neutraler Lösung arbeitet.

Der Grund hierfür ist wiederum darin zu suchen, dass das $Fe(OH)_3$ keine kathodische Schicht bildet und daher auch das Mesothor II an der Abscheidung hindert, welches nur bei Abwesenheit von *Fe* in neutraler Lösung sich bei sehr hohen Stromdichten als Hydroxyd fällen lässt.

Wir sehen, dass die hier behandelten elektrochemischen Abscheidungen unedler Radioelemente kathodische Fällungsreaktionen sind, bei denen der elektrische Strom nur insofern mitwirkt, als er die erforderlichen Ionen an die Elektrode schafft. Eine Trennung analytisch ähnlicher Körper ist daher auf diesem Wege unmöglich. Denn die an der Kathode stattfindende chemische Reaktion entzieht sich grösstenteils der experimentellen Beeinflussung, da die Konzentrationen der am Platindraht reagierenden Substanzen von vornherein festliegen und durch Änderung der Versuchsbedingungen nur in geringem Masse variiert werden können. Es gelingt jedoch, durch Reindarstellung und entsprechende Zusätze von Säuren und, wenn nötig, eines geeigneten Fällungsmittels, die drei behandelten Radioelemente *Th*, *Ra* und *Ms Th* II in guter Schicht und praktisch genügender Ausbeute zu elektrolysieren.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Hahn und Fräulein Prof. Meitner, auf deren Veranlassung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, an dieser Stelle für ihre Anregung und Unterstützung zu danken.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.
Abteilung Hahn-Meitner.

Druckfehler-Berichtigung.

In der Abhandlung von N. Bjerrum

„Zur Theorie der osmotischen Drucke, der Membranpotentiale und der Ausflockung von Kolloiden“

Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 656 (1924) ist folgendes zu berichtigen:

Die Gleichungen (22) und (23) auf S. 673 sind wie folgt zu lesen:

$$P_2 = RTc\left(\frac{\varepsilon_M F}{RT}\right)^2 \qquad (22)$$

$$\varepsilon_M = \sqrt{\frac{P_2}{39{\cdot}2 \cdot c}} \qquad (23)$$

Auf S. 659 sind in der kleinen Tabelle die Zahlen für Permeabilität für Wasser im Verhältnis 3 : 7 zu erniedrigen.

In der Abhandlung von W. L. Lewschin

„Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dichte und Temperatur“

Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 167 (1924) ist folgendes zu berichtigen:

S. 170, Zeile 1 von unten:

statt: α ist in Dyn pro qcm gegeben

lies: α ist in Dyn pro cm gegeben.

S. 173, Zeile 1 von unten:

statt: Ebenso gut konstant bleibt der einfachere rein empirische Ausdruck $\frac{T_k^{2/3}}{KM^{2/3}\Delta^{1/2}}$

lies: Ebenso gut konstant bleibt der einfachere rein empirische Ausdruck $\frac{T_k^{1/2}}{KM^{2/3}\Delta^{5/3}}$.